

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338252

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

C01G 53/04

H01M 4/32

H01M 4/50

H01M 4/52

H01M 4/62

H01M 10/30

(21)Application number : 2001-140523

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 10.05.2001

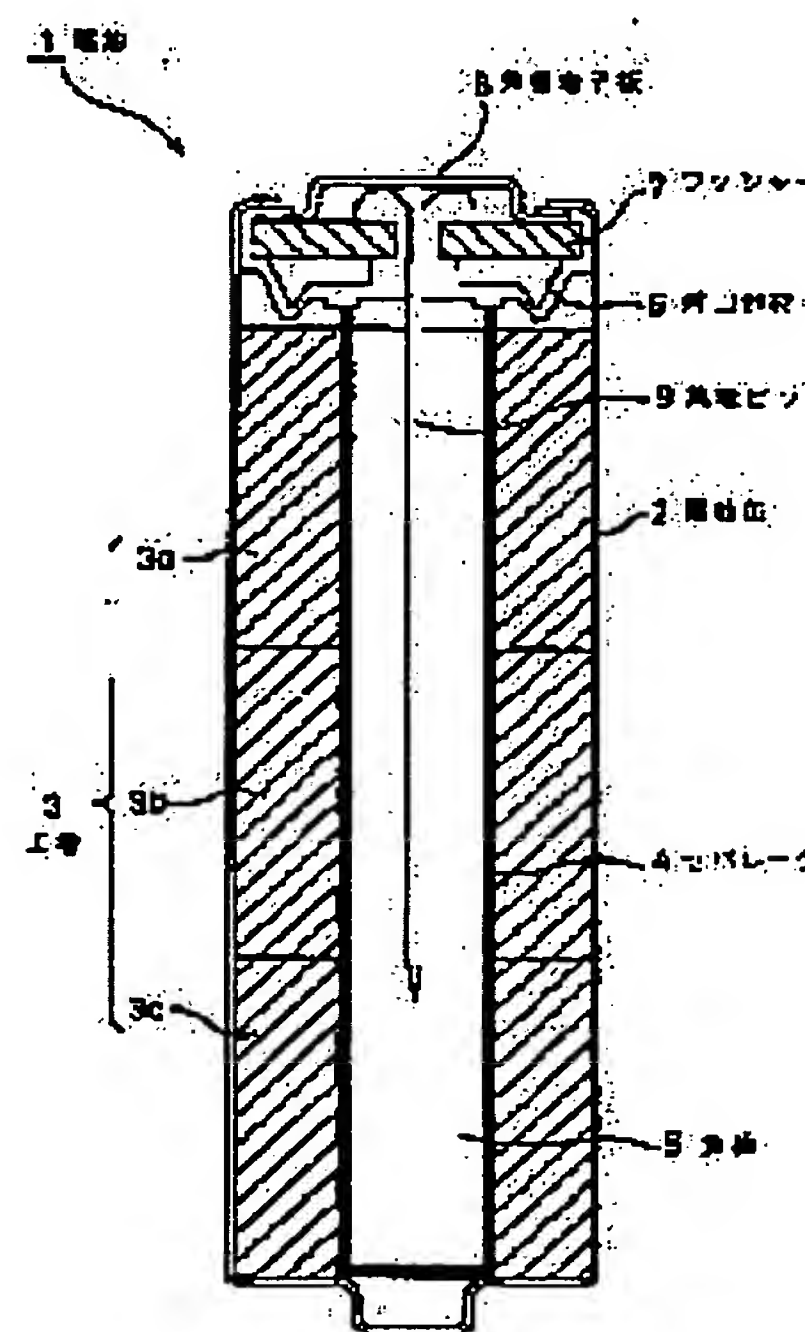
(72)Inventor : YAMAMOTO KENTA
HAYASHI NAOTERU
MORIKAWA SHINICHIRO
KOBAYASHI NORIYUKI
TAKAHASHI AKIO

(54) BETA TYPE NICKEL OXY HYDROXIDE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR,
POSITIVE ELECTRODE FOR BATTERY AND BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery having high capacity and excellent conservation property.

SOLUTION: In the battery 1, a positive electrode 3 formed by pelletizing mixed powder containing at least a positive electrode active material and graphite powder into a hollow cylindrical shape is arranged in the outer circumferential part. A negative electrode 5 containing at least zinc, which is a negative electrode active material, and an electrolyte, is arranged in the center part. The positive electrode active material is beta-type nickel oxy hydroxide, on which a coating film layer is formed, and gamma type nickel oxy hydroxide is contained in the coating film layer. The content of cobalt is 1-5 mass% to the mass of beta type nickel oxy hydroxide on which the coating film layer is formed. The coating film layer contains Zn. The content of Zinc is 0.5-1 mass% to the mass of beta type nickel oxy hydroxide on which the coating film layer is formed. The shape of the particle of beta type nickel oxy hydroxide on which the coating film layer is formed is nearly spherical.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-338252
(P2002-338252A)

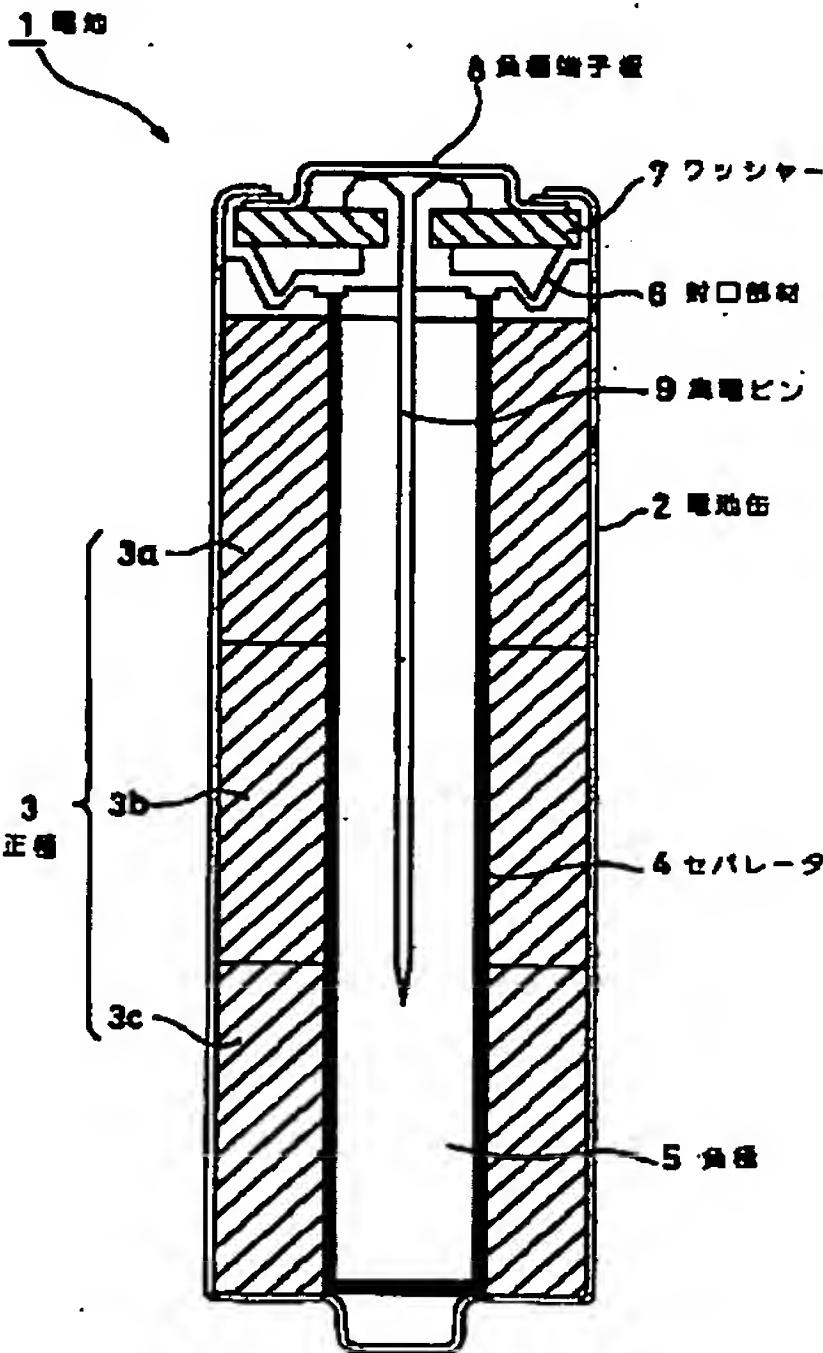
(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 1 G 53/04		C 0 1 G 53/04	4 G 0 4 8
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	5 H 0 2 8
4/50		4/50	5 H 0 5 0
4/52		4/52	
4/62		4/62	
			C
審査請求 未請求 請求項の数37 O L (全 28 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-140523 (P2001-140523)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号
(22) 出願日	平成13年 5 月10日 (2001. 5. 10)	(72) 発明者	山本 賢太 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ ー株式会社内
		(72) 発明者	林 直輝 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ ー株式会社内
		(74) 代理人	100080883 弁理士 松隈 秀盛
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、電池用正極、並びに電池

(57) 【要約】
【課題】 本発明は、より高容量かつより保存特性に優れた電池を提供することを目的とする。
【解決手段】 電池 1 は、正極活物質と導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極 3 を外周部に配している。負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極 5 を中心部に配している。正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが被膜層に含まれている。被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、コバルトの含有量は 1 ～ 5 質量% である。また、亜鉛が被膜層に含まれている。被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、亜鉛の含有量は 0. 5 ～ 1 質量% である。被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状は略球状である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれていることを特徴とするベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 2】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が 1～5 質量%であることを特徴とする請求項 1 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 3】 亜鉛が被膜層に含まれていることを特徴とする請求項 2 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 4】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が 0.5～1 質量%であることを特徴とする請求項 3 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 5】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項 4 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 6】 以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

(イ) ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えることにより、水酸化ニッケルを合成する第 1 の工程。

(ロ) 上記水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液を滴下することにより、水酸化ニッケルの表面にアルファ型水酸化コバルトを含む被膜層を形成する第 2 の工程。

(ハ) 被膜層を形成した上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第 3 の工程。

【請求項 7】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が 1～5 質量%である請求項 6 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 8】 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である請求項 7 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 9】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。請求項 8 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 10】 以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

(イ) ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えることにより、水酸化ニッケルを合成する第 1 の工程。

(ロ) 上記水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液および亜鉛塩水溶液を滴下することにより、アルファ型水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層を水酸化ニッケルの表面に形成する第 2 の工程。

(ハ) 被膜層を形成した上記水酸化ニッケルを、次亜塩

素酸塩を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第 3 の工程。

【請求項 11】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が 1～5 質量%であり、被膜層中の亜鉛の含有量が 0.5～1 質量%である請求項 10 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 12】 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である請求項 11 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 13】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。請求項 12 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

【請求項 14】 以下の正極活物質を含む電池用正極。

(イ) 正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

【請求項 15】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が 1～5 質量%である請求項 14 記載の電池用正極。

【請求項 16】 亜鉛が被膜層に含まれている請求項 15 記載の電池用正極。

【請求項 17】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が 0.5～1 質量%である請求項 16 記載の電池用正極。

【請求項 18】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である請求項 17 記載の電池用正極。

【請求項 19】 電池用正極の全質量に対し、黒鉛粉末を 3～9 質量%含む請求項 18 記載の電池用正極。

【請求項 20】 正極活物質が、二酸化マンガンと被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合物であり、二酸化マンガンの含有量が、正極活物質の全質量に対して 70 質量%以下である請求項 19 記載の電池用正極。

【請求項 21】 正極活物質と導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に配し、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した電池において、上記正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれていることを特徴とする電池。

【請求項 22】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が 1～5 質量%であることを特徴とする請求項 21 記載の電池。

【請求項 23】 亜鉛が被膜層に含まれていることを特

徴とする請求項 2 2 記載の電池。

【請求項 2 4】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が 0.5～1 質量%であることを特徴とする請求項 2 3 記載の電池。

【請求項 2 5】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項 2 4 記載の電池。

【請求項 2 6】 正極の全質量に対し、黒鉛粉末を 3～9 質量%含むことを特徴とする請求項 2 5 記載の電池。

【請求項 2 7】 正極活物質が、二酸化マンガンを被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合物であり、二酸化マンガンの含有量が、正極活物質の全質量に対して 70 質量%以下であることを特徴とする請求項 2 6 記載の電池。

【請求項 2 8】 以下の正極活物質を含む電池用正極。

(イ) 正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

(ロ) 正極活物質は、ニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの全質量に対し、被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの含有量が 0.05～10 質量%である。

【請求項 2 9】 コバルト系添加剤を含む請求項 2 8 記載の電池用正極。

【請求項 3 0】 正極活物質中のニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトと、コバルト系添加剤中のコバルトとの全質量に対し、コバルト系添加剤中のコバルトが 15 質量%以下である請求項 2 9 記載の電池用正極。

【請求項 3 1】 コバルト系添加剤は、水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから選ばれる 1 種類のもの、または水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから任意に選ばれる複数のものの混合物である請求項 3 0 記載の電池用正極。

【請求項 3 2】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である請求項 3 1 記載の電池用正極。

【請求項 3 3】 正極活物質と導電剤を含む混合粉末を成形した正極と、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を具備し、正極と負極の間にセパレータを配した電池において、以下のことを特徴とする電池。

(イ) 正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

(ロ) 正極活物質は、ニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの全質量に対し、被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの含有量が 0.05～10 質量%である。

【請求項 3 4】 正極がコバルト系添加剤を含むことを特徴とする請求項 3 3 記載の電池。

【請求項 3 5】 正極活物質中のニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトと、コバルト系添加剤中のコバルトとの全質量に対し、コバルト系添加剤中のコバルトが 15 質量%以下であることを特徴とする請求項 3 4 記載の電池。

【請求項 3 6】 コバルト系添加剤は、水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから選ばれる 1 種類のもの、または水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから任意に選ばれる複数のものの混合物であることを特徴とする請求項 3 5 記載の電池。

【請求項 3 7】 被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項 3 6 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを含有する電池用正極、並びにこの電池用正極を用いる電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】 この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガ、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源をはじめ、幅広く用いられている。

【0004】 こうした小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、放電初期における電圧降下が大きいので上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かではない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。

【0006】オキシ水酸化ニッケルには、ベータ型オキシ水酸化ニッケル (β -NiOOH) と、ガンマ型オキシ水酸化ニッケル (γ -NiOOH) の二種類ある。ベータ型オキシ水酸化ニッケルの真密度は 4.68 g/cm^3 であり、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの真密度 3.79 g/cm^3 より高いという特徴を有している。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルに比べて、保存による劣化が著しいという性質がある。

【0007】こうしたことから、例えば特開平10-214621号公報などにおいて、自己放電が少なく保存劣化の小さい、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質に使用した、インサイドアウト構造のニッケル亜鉛電池が提案されている。

【0008】しかしながら、上述のようにガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルより密度が低く、これを用いて構成する電池は、確かに自己放電が少なく、アルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量はかなり小さくなってしまいうという難点がある。

【0009】上述したように、近年の携帯用電子機器の普及により、筒形アルカリ電池の需要は増える一方である。また、従来駆動電圧が高かった携帯用電子機器も次第に低電圧化されることから低電圧系の二次電池は非常に重要な位置を占めるようになる。一方、現在市販されている一次電池を二次電池化し、繰り返し使用することで、環境的負荷を低減することができる。

【0010】従来、正極活物質にニッケルを用いた電池としてニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池があるが、いずれもニッケル正極は活物質の主成分を水酸化ニッケルとして用いられており、電池を使用するためにはまず充電する必要がある、作製した時点ではすぐには使用できないという欠点がある。

【0011】一方、初回充電の必要のない電池として正極活物質に二酸化マンガ、負極活物質に亜鉛を用いたアルカリ二次電池が提案されている。しかし、二酸化マンガンは充放電サイクルにおける可逆性が悪く、放電した後、充電しても初期の二酸化マンガにに戻りにくいため、充放電サイクルを重ねると容量は急激に劣化する。

【0012】また、このような充放電サイクルによる容量劣化は正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを用いたニッケル亜鉛二次電池においても起こる。その容量劣化は正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルの利用率の低下に原因があり、利用率を高めることにより充放電サイクルによる容量劣化を防ぐことができる。

【0013】ニッケル水素電池やニッケルカドミウム電池など充電から開始するアルカリ二次電池では正極活物質である水酸化ニッケルの利用率を高める方法として金属コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト等をニッケル正極に添加したものが知られている(特公昭57-5344号公報)。これらの添加剤は、アルカリ電解液中で水酸化イオンと反応して水溶性のコバルトイオンを形成して拡散し、充電により酸化されてニッケル正極中に導電性の高いオキシ水酸化コバルトを析出させる。その結果、水酸化ニッケル活物質粒子間の導電性を高めてその利用率を向上させる効果をもたらすものである。しかし、この技術では水酸化コバルトや一酸化コバルト等のコバルト化合物は、そのもの自体が導電性がなく、初回充電前には水酸化ニッケル粒子間の導電性が乏しいため、初回充電時には分極が大きくなり、充電容量が得られず、利用率を高めることができない。

【0014】一方、利用率を高める別の方法として導電性の高いオキシ水酸化コバルトを水酸化ニッケルの表面に被覆させる方法が知られている。しかし、前記述と同様にコバルト化合物が被覆されている水酸化ニッケルを初回充電によって酸化させてオキシ水酸化コバルトとするものである。この場合、前記述と同様に初回充電時には分極が大きくなり、充電容量が得られず、利用率を高めることができない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、より高容量、かつ、より保存特性に優れた電池、この電池に用いる電池用正極、並びにこの電池用正極に用いるベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0016】さらに、本発明は充放電サイクルにおける容量劣化を改善でき、多数回の充放電サイクルの後でも高容量を保つことができる電池、およびこの電池に用いる電池用正極を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

【0018】ここで、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が1~5質量%である場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、亜鉛が被膜層に含まれている場合がある。また、上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が0.5~1質量%である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状

である場合がある。

【0019】本発明は、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法である。すなわち、(イ) ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えることにより、水酸化ニッケルを合成する第1の工程、(ロ) 上記水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液を滴下することにより、水酸化ニッケルの表面にアルファ型水酸化コバルトを含む被膜層を形成する第2の工程、(ハ) 被膜層を形成した上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩などの適当な酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第3の工程である。

【0020】ここで、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が1～5質量%である場合がある。また、上述の水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。

【0021】本発明は、以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法である。すなわち、(イ) ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えることにより、水酸化ニッケルを合成する第1の工程、(ロ) 上記水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液および亜鉛塩水溶液を滴下することにより、アルファ型水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層を水酸化ニッケルの表面に形成する第2の工程、および(ハ) 被膜層を形成した上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩などの適当な酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第3の工程である。

【0022】ここで、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が1～5質量%であり、被膜層中の亜鉛の含有量が0.5～1質量%である場合がある。また、上述の水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である場合がある。

【0023】本発明は、以下の正極活物質を含む電池用正極である。すなわち、正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

【0024】ここで、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が1～5質量%である場合がある。また、上述の亜鉛が被膜層に含まれている場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質

量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が0.5～1質量%である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述の電池用正極の全質量に対し、黒鉛粉末を3～9質量%含む場合がある。また、上述の正極活物質が、二酸化マンガンを被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合物であり、二酸化マンガンの含有量が、正極活物質の全質量に対して70質量%以下である場合がある。

10 【0025】本発明の電池は、正極活物質と導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に配し、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した電池において、上記正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。

20 【0026】ここで、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中のコバルトの含有量が1～5質量%である場合がある。また、亜鉛が被膜層に含まれている場合がある。また、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの質量に対し、被膜層中の亜鉛の含有量が0.5～1質量%である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である場合がある。また、上述の正極の全質量に対し、黒鉛粉末を3～9質量%含む場合がある。また、上述の正極活物質が、二酸化マンガンを被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合物であり、二酸化マンガンの含有量が、正極活物質の全質量に対して70質量%以下である場合がある。

30 【0027】本発明は、以下の正極活物質を含む電池用正極である。すなわち、(イ) 正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。また(ロ) 正極活物質は、ニッケルおよびコバルトの全質量に対し、コバルトの含有量が0.05～10質量%である。

40 【0028】ここで、正極活物質中のニッケルおよびコバルトと、コバルト系添加剤中のコバルトとの全質量に対し、コバルト系添加剤中のコバルトが15質量%以下である場合がある。また、上述のコバルト系添加剤は、水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから選ばれる1種類のもの、または水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから任意に選ばれる複数のものの混合物である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である場合がある。

50 【0029】本発明の電池は、正極活物質と導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状に

ペレット成形した正極を外周部に配し、負極活物質である亜鉛と電解液とを少なくとも含む負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した電池において、以下の電池である。すなわち、(イ)正極活物質は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれている。(ロ)正極活物質は、ニッケルおよびコバルトの全質量に対し、コバルトの含有量が0.05～10質量%である。

【0030】ここで、正極がコバルト系添加剤を含む場合がある。また、上述の正極活物質中のニッケルおよびコバルトと、コバルト系添加剤中のコバルトとの全質量に対し、コバルト系添加剤中のコバルトが15質量%以下である場合がある。また上述のコバルト系添加剤は、水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから選ばれる1種類のもの、または水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトから任意に選ばれる複数のものの混合物である場合がある。また、上述の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子の形状が略球状である場合がある。

【0031】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。まず、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、電池用正極、並びに電池にかかる第1の発明の実施の形態について説明する。

【0032】まず、本実施の形態にかかる電池の構成について説明する。図1は本実施の形態にかかる電池の一構成例を示す断面図である。具体的には、この電池1は、電池缶2と、正極3と、セパレータ4と、負極5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ピン9とを備えている。ここで、電池缶2は、開口部を有する中空有底円筒状の金属製の缶である。電池缶2は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、電池の外部正極端子となる。

【0033】正極3は、中空円筒状をしており、正極活物質である、被膜層が形成されたオキシ水酸化ニッケルのみ、または被膜層が形成されたオキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンの混合物と、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ペレット3a, 3b, 3cが電池缶2の内部に積層されている。なお、正極3を構成するベータ型オキシ水酸化ニッケル、二酸化マンガン、および黒鉛粉末については、その具体的内容を後に述べる。

【0034】セパレータ4は、薄い肉厚を有する円筒状であり、一方の端部は閉じられており、他の端部は開口部を有している。セパレータ4は、正極3の内側に接するように配される。

【0035】負極5は、負極活物質である亜鉛粉末と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極5をゲ

ル状として亜鉛粉末と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。この負極5は、有底円筒状のセパレータ4の内部に注入されている。

【0036】そして、正極3と、負極5が充填されたセパレータ4とが内部に収納された電池缶2の開口部は、封口部材6がこの開口部を封口するために嵌合されている。封口部材6はプラスチック材からなり、更に封口部材6を覆うようにワッシャー7と負極端子板8とが取り付けられている。

【0037】さらに、上記ワッシャー7が取り付けられた封口部材6の貫通孔には、上方から黄銅製の集電ピン9が圧入されている。これにより、負極の集電は、負極端子板8に溶接された釘状の集電ピン9が封口部材6の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極3と電池缶2とが接続されることで確保される。そして、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の下部に正極端子が位置している。

【0038】つぎに、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルについて詳しく説明する。この被膜層にはガンマ型オキシ水酸化コバルト(γ -CoOOH)が含まれている。この際、被膜層に含まれるコバルト

(Co)の含有量は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル全体の質量に対し、1～5質量%であることが好ましく、2～4質量%であることがさらに好ましい。コバルトの含有量が1質量%よりも小さいとガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層の形成が不十分であり、あまり効果的ではない。またコバルトの含有量が5質量%よりも大きいと、全体に占める被膜層の割合が大きすぎるために、正極とて十分な充填容量が得られず、逆に放電容量が低下する。

【0039】また、被膜層にはさらに亜鉛(Zn)が含まれている場合がある。すなわち、上記被膜層はガンマ型オキシ水酸化コバルトの他、オキシ水酸化ニッケル等も含むが、この被膜層中にZnを固溶すると、被膜層においてNiサイトがZnで置換され、これが電池反応時のプロトン(H^+)のドーピング/脱ドーピングを容易にして、より重負荷特性が向上する。その亜鉛の含有量は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル全体の質量に対し、0.5～1質量%が好ましい。亜鉛の含有量が0.5質量%よりも小さいと効果がなく、また亜鉛の含有量が1質量%よりも大きいと、重負荷特性は向上するものの、放電に伴う電池内ガス発生量が増加し、電池の耐漏液特性が悪くなってしまう。

【0040】本実施の形態で用いる、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にあることが望ましい。すなわち、平均粒径は、19～40 μm の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が19 μm より小さいか、40 μm より大きくなると、電池作製が困難となるからである。

【0041】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。なお、粒度分布の最小値はふるい下5%の値であり、粒度分布の最大値はふるい下95%の値である。

【0042】被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ（Tap）密度とバルク（Bulk）密度はつぎの範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ密度は $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク密度は $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0043】タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限値よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

【0044】なお、タップ密度とバルク密度（「かさ密度」ともいう）の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA（g）、体積をB（ cm^3 ）、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた（タッピング）後の体積をC（ cm^3 ）とすると以下の式で定義される。

$$\text{バルク密度} = A/B \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

$$\text{タップ密度} = A/C \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

【0045】つぎに、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法について説明する。ベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、つぎの3つの工程を含んでいる。

【0046】第1の工程では、ニッケル塩水溶液にアルカリ水溶液を加えて、水酸化ニッケルを合成する。すなわち、硫酸ニッケルや硝酸ニッケルのようなニッケル塩を水に溶解して所定濃度のニッケル塩水溶液を調製し、ここに水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液のようなアルカリ水溶液を混合して不溶性のベータ型水酸化ニッケルを中和反応で生成させる。この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥する。

【0047】第2の工程では、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有させる場合と、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトと亜鉛を含有させる場合において、それぞれつぎのようになる。

【0048】すなわち、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有させる場合の、第2の工程では、上記の水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液を滴下することにより、水酸化ニッケルの表面にアルファ型水酸化コバルトを含む被膜層を形成する。

【0049】また、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバ

ルトと亜鉛を含有させる場合の、第2の工程では、上記の水酸化ニッケルを混合したアルカリ水溶液に、コバルト塩水溶液および亜鉛塩水溶液を滴下することにより、アルファ型水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層を水酸化ニッケルの表面に形成する。

【0050】第3の工程では、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有させる場合と、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトと亜鉛を含有させる場合において、それぞれつぎのようになる。

【0051】すなわち、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有させる場合の、第3の工程では、被膜層を形成した上記の水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩などの適当な酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。

【0052】また、被膜層にガンマ型オキシ水酸化コバルトと亜鉛を含有させる場合の、第3の工程では、被膜層を形成した上記水酸化ニッケルを、次亜塩素酸塩などの適当な酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化させることにより、ガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する。

【0053】すなわち、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法（化学酸化法）によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、自己放電の少ないオキシ水酸化ニッケルが得られる。ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ClO}^- \rightarrow 2\text{NiOOH} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、所定のpHにすることにより高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケルが生成する。

【0054】なお、被膜層を形成しないベータ型オキシ水酸化ニッケル、すなわちガンマ型オキシ水酸化コバルトや亜鉛を含有する被膜層を形成しない、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのみからなる粒子を合成するには、上述の第2の工程を省略して第1の工程のつぎに第3の工程を経由する。

【0055】第1工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子個々の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものである。通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ密度 $1.4 \sim 1.8 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、バルク密度 $1.0 \sim 1.4 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、タップ密度 $2.0 \sim 2.5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、

バルク密度 1.4~1.8 (g/cm³) と、通常品に比べ高密度である。

【0056】図2は、上述の第1の工程と第3の工程を経由することにより合成した、被膜層がない略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、被膜層がない従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。ここで、図2Aおよび図2Bにおいて、それぞれ上段は被膜層がない略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル、および被膜層がない従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれ下段は上段の写真の粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0057】図2Aからわかるように、被膜層がない略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の表面は角が取れ比較的滑らかであり、全体の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0058】これに対して、図2Bからわかるように、被膜層がない従来の非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、その形状が、大きな固まりを砕いて粉々にしたような形状であり、それぞれの粒子が角張っており、全体の形状も平板に近いもの、細長いもの、立方体に近いものなど様々である。

【0059】本発明の被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。その略球状の程度は、上述した被膜層がない略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと同程度である。言い換えると、図2Aで説明した形状と同程度である。すなわち、本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、ほとんどの粒子の表面は角が取れ比較的滑らかである。一部の粒子の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

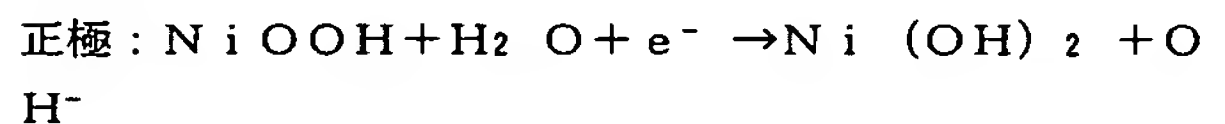
【0060】加えて、正極のもう一つの問題点に、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとその放電生成物であるベータ型水酸化ニッケル(β -Ni(OH)₂)は、両者共に導電性が低いことが挙げられる。上述の被膜層の形成によって、ある程度活物質の導電性は改良されてはいるものの、十分な電池性能を引き出すには、これだけでは不十分である。従って、正極としての導電性を更に補うために、正極合剤中に黒鉛粉末が混合されるが、この際の黒鉛粉末の含有量は正極の全質量に対し、3~9質量%であることが好ましい。また、3.5~9質量%であることがさらに好ましい。黒鉛粉末の含有量が3質量%よりも少ないと、正極において導電性を向上させる効果が十分でなく、9質量%よりも多いと、正極における導電性を向上させる効果は十分であるが、正極活物質としてのベータ型オキシ水酸化ニッケルの充填量が減少し、電池容量が小さくなってしまう。本発明に係る電池1では、正極合剤中の黒鉛粉末の含有量を上述のようにすることにより、適度な導電性、電池容量を得ることができ

る。

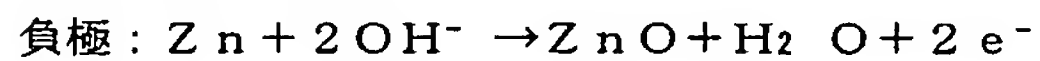
【0061】つぎに、正極活物質である二酸化マンガンのについて説明する。本実施の形態では、正極活物質として、二酸化マンガンの被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合物を用いる場合がある。この場合、二酸化マンガンの含有量は、正極活物質の全質量に対して70質量%以下であることが好ましい。また、二酸化マンガンの含有量は、正極活物質の全質量に対して50質量%以下であることがさらに好ましい。基本的に、二酸化マンガンの含有量が大きくなるにつれて、電池の重負荷放電特性は次第に低下してゆくが、二酸化マンガンの含有量が70質量%を超えると、重負荷での放電特性が著しく低下する。

【0062】二酸化マンガンの場合は、電解二酸化マンガンの用いることが好ましい。その理由は重金属などの不純物が少なく、かつ、プレス成形時に高密度化が可能であるからである。なお、二酸化マンガンの場合はこの電解二酸化マンガンのみに限定されるわけではない。このほか二酸化マンガンの場合、化学二酸化マンガンの用いることができる。

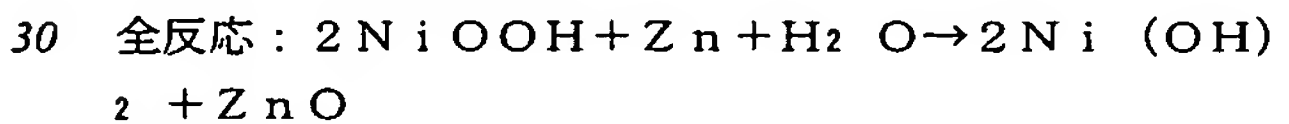
【0063】なお、正極活物質がベータ型オキシ水酸化ニッケルのみの場合は、ニッケル亜鉛電池における正極反応、負極反応、全反応および理論起動力は以下の通りである。



$$E_0 = 0.49 \text{ V}$$



$$E_0 = -1.25 \text{ V}$$



$$\text{理論起動力: } E_0 = 1.74 \text{ V}$$

このように放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0064】オキシ水酸化ニッケルは、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などの二次電池の活物質として用いられ、優れた放電性能を示すことは周知の事実である。オキシ水酸化ニッケルにはベータ型、ガンマ型の二種類があり、通常、これらは水酸化ニッケルを電解酸化すること(電解酸化法)によって容易に得られるが、このようにして合成したオキシ水酸化ニッケル、中でもベータ型オキシ水酸化ニッケルは自己放電が大きく、またそれに伴って酸素ガスを発生するため、電池の保存特性および耐漏液特性上、好ましくない。従って、一次電池用の活物質に使用するには自己放電の低減が必須となるが、その解決策として従来は、オキシ水酸化ニッケルの中でも自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが使用されてきた。

【0065】オキシ水酸化ニッケルの自己放電、およびそれに伴う酸素発生は、その結晶中に含まれる。NO₃

、 CO_3^{2-} といったイオンによって誘因されると考えられている。これらの物質は水酸化ニッケルの製造過程で結晶内に残存してしまう不純物があるが、これらの物質を低減することで、オキシ水酸化ニッケルの自己放電特性が改善されることが考えられる。

【0066】従って、本発明に係る電池1では、ベータ型水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムなどを用いて酸化させる方法（化学酸化法）によりオキシ水酸化ニッケルを合成するのが好ましい。この方法ならば、その合成過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、従来よりも自己放電の少ない、一次電池用の活物質により適したオキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

【0067】この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（真密度： 4.68 g/cm^3 ）が、それより上の領域では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（真密度： 3.79 g/cm^3 ）が生成するが、本発明に係る電池1では、より大きな電池容量を得るために、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、上記化学酸化法によって得られたものの中でも、高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用するのが好ましい。

【0068】この際、出発原料となるベータ型水酸化ニッケルは、予めアルファ型水酸化コバルト（ $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ ）で表面被覆されたものである。このアルファ型水酸化コバルトで表面被覆されたベータ型水酸化ニッケルを化学酸化することにより、ベータ型水酸化ニッケルがベータ型オキシ水酸化ニッケルに、アルファ型水酸化コバルトがガンマ型オキシ水酸化コバルトへと酸化されるが、このとき生成したガンマ型オキシ水酸化コバルトは良好な導電性を有しており、このガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む表面被膜の形成によって、正極活物質の導電性が改良される。

【0069】しかも、アルファ型水酸化コバルトからガンマ型オキシ水酸化コバルトへの化学変化は不可逆反応、つまり放電によるアルファ型水酸化コバルトへの変化は起こらず良好な電極特性を安定して発揮できるため、より重負荷特性に優れたベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。したがって、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることにより、従来よりもより高容量、かつ、より保存特性に優れた電池およびこの電池に用いる電池用正極を提供することができる。

【0070】なお、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この一次電池に限定されるわけではなく、このほか二次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてその形状が略球状のベータ型

オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0071】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、電池サイズは特に限定されるものではない。

【0072】また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0073】次に、電池用正極および電池にかかる第2の発明の実施の形態について説明する。

【0074】最初に、本実施の形態にかかる電池の構成について説明する。図3は本実施の形態にかかる電池の一構成例を示す断面図である。すなわち、この電池1は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質を含む正極、または、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質およびコバルト系添加剤を含む正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有する電池である。

【0075】正極3は、中空円筒状をしており、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル、または被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびコバルト系添加剤と、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ペレット3a、3b、3cが電池缶2の内部に積層されている。なお、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびコバルト系添加剤については、その具体的内容を後に述べる。

【0076】本実施の形態にかかる電池の構成は、正極3を除いては、上述した第1の発明の実施の形態における電池の構成と同様であるので、本実施の形態にかかる電池のその他の構成については説明を省略する。

【0077】つぎに、正極活物質である、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルについて詳しく説明する。被膜層には、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが含まれている。ここで、被膜層中のコバルトの含有量は0.05～10質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量は0.1～7質量%であることがさらに好ましい。これらの理由については実施例の中で説明する。

【0078】なお、被膜層中のコバルトの含有量はつぎのように定義する。すなわち、被膜層中のコバルトの含有量は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル中のニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの全質量に対する、被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトの質量をパ

ーセント表示したものである。

【0079】つぎに、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含有する被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法について説明する。ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含有する被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、上述の第1の実施の形態における、ガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有する被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法と同様である。

【0080】また、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含有する被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの物理的性質は、上述の第1の実施の形態における、ガンマ型オキシ水酸化コバルトのみを含有する被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの物理的性質と同様である。ここで、物理的性質とは、具体的には、粒子の形状、平均粒径、粒度分布、タップ密度、およびバルク密度などである。

【0081】つぎに、正極に含まれるコバルト系添加剤について説明する。ここで、コバルト系添加剤の例としては、水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトなどから選ばれる1種類のもの、または水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトなどから任意に選ばれる複数のものの混合物を挙げることができる。

【0082】なお、コバルト系添加剤としては、上述した水酸化コバルト、金属コバルト、または一酸化コバルトに限定されるわけではない。コバルト系添加剤としては、このほか、三酸化二コバルト、四酸化三コバルトなどを採用することができる。

【0083】コバルト系添加剤中のコバルトの含有量は15質量%以下であることが好ましい。また、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量は0.1～10質量%であることがさらに好ましい。この理由については実施例の中で説明する。ここで、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量はつぎのように定義する。すなわち、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量は、正極活物質である被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル中のニッケルおよび被膜層中のガンマ型オキシ水酸化コバルト中のコバルトと、コバルト系添加剤中のコバルトとの全質量に対し、コバルト系添加剤中のコバルトの質量をパーセント表示したものである。

【0084】オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたニッケル亜鉛二次電池においては、充放電時における正極活物質の利用率を高めることが充放電サイクルによる容量劣化を向上させるために重要である。

【0085】一般にニッケル正極では放電後に、充電状態の正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルが水酸化ニッケルとなるが、この化合物はオキシ水酸化ニッケルと比較すると導電性が低い化合物である。そのため放電した容量を全て次の充電に使うことができず、その結果、

サイクルが進むと正極活物質の利用率が低下する。

【0086】また、オキシ水酸化ニッケルの粒子表面のオキシ水酸化コバルトは、被覆量が多くなると導電性は向上するが、逆に充放電時の反応においてプロトンのドーブ/脱ドーブを阻害する。すなわちオキシ水酸化コバルトの被覆量はプロトンのドーブ/脱ドーブを阻害しない程度の量でなくてはならない。そのためさらに導電性を向上させるには別の方法を考える必要がある。

【0087】本発明のオキシ水酸化ニッケルを活物質とする正極にコバルト系添加剤を含有し、なおかつオキシ水酸化ニッケル粒子表面にオキシ水酸化コバルトを被覆させると、活物質であるオキシ水酸化ニッケルがアルカリ水溶液中で化学的にコバルト系添加剤を酸化し、導電性の高いオキシ水酸化コバルトを形成することができ、正極の導電性をさらに向上することができる。また、オキシ水酸化ニッケルの酸化剤としての効果は活物質として正極に大量に存在しているため、すみやかにコバルト系添加剤を酸化し、オキシ水酸化コバルトを形成することができる。

【0088】オキシ水酸化コバルトを被覆させたオキシ水酸化ニッケルはアルファ型水酸化コバルトで表面被覆されたベータ型水酸化ニッケル粉末を、適当な酸化剤を用いて化学酸化し、その結果、粉末粒子表面に導電性酸化化合物であるガンマ型オキシ水酸化コバルトを形成したものである。また放電時には逆の反応（ガンマ型オキシ水酸化コバルトからアルファ型水酸化コバルトへの反応）は起こらない。以上の方法により放電時においても導電性の高いオキシ水酸化コバルトが存在するため正極活物質の利用率を高めることができる。

【0089】なお、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてその形状が略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、このベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0090】また、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてベータ型オキシ水酸化ニッケル成分のみの場合について説明したが、正極活物質はこのベータ型オキシ水酸化ニッケル成分のみの場合に限定されるわけではなく、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに他の成分、例えば二酸化マンガンなどが共存していてもかまわないことはもちろんである。

【0091】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、電池サイズは特に限定されるものではない。

【0092】また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採

り得ることはもちろんである。

【0093】

【実施例】次に、本発明にかかる第1の実施例について具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことはもちろんである。ここでは、被膜層中のコバルト量の検討、被膜層中の亜鉛量の検討、活物質形状に関する検討、黒鉛組成に関する検討、二酸化マンガン組成に関する検討の5項目に関して説明する。

【0094】最初に、本実施例で作製した電池サンプルについて説明する。

【0095】サンプルNo.1～13（被膜層中のコバルト量の検討）

被膜層中のコバルト量の検討をするための実施例に関して以下に記述する。まず、被膜層のないベータ型オキシ水酸化ニッケル、及び粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。この合成方法について説明する。

【0096】粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルはつぎの方法により合成した。すなわち、最初に硫酸ニッケルまたは硝酸ニッケルの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液または水酸化カリウム水溶液を加え混合して、不溶性の水酸化ニッケルを合成する。この後、この水酸化ニッケルを水洗することにより不要な副生塩を除去し、更に乾燥して製造する。この工程により得られる水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0097】つぎに、水酸化ナトリウムで $\text{pH} \approx 10$ とした水溶液中に、上述の水酸化ニッケル粉末100gを投入する。これを攪拌しながら、硫酸コバルト水溶液（濃度：2mol/l）を滴下する。その際、反応層中の pH を約10に保つため、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液（濃度：0.1mol/l）を滴下する。この状態で30分間攪拌しつづけた後、ろ過、水洗、真空乾燥させて、アルファ型水酸化コバルト被覆の水酸化ニッケルを作製した。

【0098】つぎに、上述で得られた水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの次亜塩素酸塩からなる酸化剤を含むアルカリ液相中で化学酸化法により酸化させ、ガンマ型オキシ水酸化コバルト層で被覆されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを作製した。この工程により得られる被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0099】なお、被膜層のないベータ型オキシ水酸化ニッケルの合成方法は、上述した粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの合成方法から、硫酸コバルト水溶液の滴下の工程を省略したものである。この工程により得られる被膜層がないベータ型オキシ水酸化ニッケル

は、粒子の形状が略球状である。

【0100】表1に、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのコバルト組成と、被覆に用いた硫酸コバルト水溶液の滴下量を示す。

【0101】

【表1】

C o組成と、被覆に用いた溶液の滴下量の関係

C o組成 (質量%)	C o S O ₄ 滴下量 (ml)
0	0
0. 5	4. 8
1	9. 6
1. 5	14. 4
2	19. 2
2. 5	23. 9
3	28. 7
3. 5	33. 5
4	38. 3
4. 5	43. 1
5	47. 9
5. 5	52. 7
6	57. 5

【0102】ここで、被膜層中のコバルト量について説明する。本物質を構成するニッケル、コバルトなどの各金属元素は、キレート滴定により金属元素全体を定量し、その後、高周波プラズマ発光分析（ICP）によって、ニッケル以外の微量元素の定量を行った。被膜層のコバルト量については、上記のキレート滴定、ICPを被覆処理前と被覆処理後に行い、それらの数値の差から算出した（例えば、被覆処理前のコバルト量をA、被覆後のコバルト量をBとすると、 $B - A$ が被膜層中のコバルト量となる）。

【0103】被覆の状態を調べるため、エネルギー分散型分光器（EDS）を用いて、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子表面のコバルト原子数を測定した。EDSは、試料表面に電子線を照射し、試料より跳ね返ってくるX線の強度より、対象となる元素の定量を概略的に行う方法である。EDSにおいては、照射する電子線の強度（電子線の加速電圧）の増大とともに、試料の深さ方向の検出幅が大きくなる。従って、測定対象の元素が試料全体に均一に分散している場合は、測定元素の原子数は電子線強度によらず一定となるが、測定対象の元素が試料表面のみに偏在している場合、測定元素の原子数は電子線強度の増大とともに減少する。

【0104】このことを踏まえ、コバルトを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルをEDSにより測定したところ、コバルト元素の原子数は電子線強度の増大とともに

に減少した。このことから、コバルト元素が試料表面のみに偏在していることがわかる。

【0105】つぎに、サンプル電池の作製について説明する。上述の方法によって合成された、被膜層のないベータ型オキシ水酸化ニッケル、及び粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケル（共に高密度水酸化ニッケルを出発原料とする）と、黒鉛（平均粒径：6 μm 、粒度分布：1～25 μm 、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛）と、40質量% KOH水溶液とを、表2に示す組成でそれぞれ十分混合して正極合剤とし、この正極合剤を同条件で加圧し、中空円筒状に成形することにより正極を作製した。

【0106】そして、この正極を電池缶の内側に挿入した。次に、この正極の内側に、ポリオレフィン繊維で構*

*成されたセパレータを挿入し、セパレータ電解液（40質量%水酸化カリウム水溶液）を注入後、更にその内部に亜鉛粉末とゲル化剤と電解液（40質量%水酸化カリウム水溶液）とを混合して作製されるゲル状の負極合剤を充填した。最後に、電池缶の開口部を、ワッシャーと集電ピンとが取り付けられた封口部材により封口して単3形の円筒形電池を作製し、それらの電池をサンプルN \circ 1～13とした。ここで、サンプルN \circ 1には粒子表面に被膜層のないベータ型オキシ水酸化ニッケル、サンプルN \circ 2～13にはガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルをそれぞれ使用した。

【0107】

【表2】

サンプル No	組成（質量%）			β -NiOOH における 被膜層のCo組成 （質量%）	正極合剤充填量 （g/電池1本）
	β -NiOOH	黒鉛	KOH 水溶液		
1	85	8	7	0（被膜層なし）	10
2				0.5	
3				1	
4				1.5	
5				2	
6				2.5	
7				3	
8				3.5	
9				4	
10				4.5	
11				5	
12				5.5	
13				6	

【0108】サンプルN \circ 14～21（被膜層中の亜鉛量の検討）被膜層中の亜鉛量の検討をするための実施例に関して以下に記述する。まず、粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。この合成方法について説明する。

【0109】粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルはつぎの方法により合成した。すなわち、上述した粒子表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの方法に付いて、以下の点だけが異なるものである。すなわち、上述の方法では、水酸化ナトリウムでpH \approx 10とした水溶液中に、上述の水酸化ニッケル粉末100gを投入する。これを攪拌しながら、硫酸コバルト水溶液（濃度：2mol/l）を滴下する。

【0110】これに対して、本方法では、水酸化ナトリ

ウムでpH \approx 10とした水溶液中に、上述の水酸化ニッケル粉末100gを投入する。これを攪拌しながら、硫酸コバルト水溶液（濃度：2mol/l）と、硫酸亜鉛水溶液（濃度：1mol/l）を滴下する。

【0111】この結果、アルファ型水酸化コバルト及び亜鉛化合物（Zn, ZnOもしくはZn(OH) $_2$ と考えられる）を含む被膜が形成された水酸化ニッケルが得られた。続いてこれを化学酸化法により酸化して、亜鉛を含むガンマ型オキシ水酸化コバルト層で被覆されたベータ型オキシ水酸化ニッケルを作製した。表3に、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの亜鉛組成と、被覆に用いた硫酸亜鉛水溶液の滴下量を示す。

【0112】

【表3】

Zn組成と、被覆に用いた溶液の滴下量の関係

Zn組成 (質量%)	ZnSO ₄ 滴下量 (ml)
0	0
0.3	6
0.5	10
0.7	14
0.9	18
1	20
1.2	23.9
1.5	29.9
2	39.9

*【0113】なお、亜鉛の含有量の定量分析は、上述したコバルトの定量分析法と同様に行った。また、粒子中の亜鉛の分布状態を調べた結果、上述したコバルトと同様な分布状態であることが確認された。

【0114】上述のサンプルNo.7のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%、亜鉛：なし）と、サンプルNo.7の被膜層に亜鉛を固溶させたベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いて、表4に示す組成で、サンプルNo.1～13と同様の方法により単3形の円筒形電池を作製し、それらの電池をサンプルNo.14～21とした。

【0115】

【表4】

*

サンプル No	組成 (質量%)			β-NiOOH における被膜層の		正極合剤充填量 (g/電池1本)
	β-NiOOH	黒鉛	KOH 水溶液	Co組成 (質量%)	Zn組成 (質量%)	
7	8.5	8	7	3	0	10
14					0.3	
15					0.5	
16					0.7	
17					0.9	
18					1	
19					1.2	
20					1.5	
21					2	

【0116】サンプルNo.22～23（活物質形状に関する検討）

活物質の形状の検討をするための実施例に関して以下に記述する。前述のサンプルNo.1のベータ型オキシ水酸化ニッケル（略球状）と、同じ出発原料である高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られたガンマ型オキシ水酸化ニッケル（略球状）と、通常水酸化ニッケルを化学酸化して得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル（非球状）とを用いて、表5に示す組成で、サンプルNo.1～13と同様の方法により単3形の円筒形電池を作製し、※

※それらの電池をサンプルNo.22～23とした。サンプルNo.22がガンマ型オキシ水酸化ニッケル（略球状）を用いたもの、サンプルNo.23がベータ型オキシ水酸化ニッケル（非球状）を用いたものである。ちなみに、各サンプルにおいて、電池1本当たりの正極合剤の充填量が異なるのは、使用したオキシ水酸化ニッケルの密度が大きく異なるためであり、正極合剤を同条件で加圧成形した結果である。

【0117】

【表5】

サンプル No	質量組成				正極合剤充填量 (g/電池1本)
	正極材料		黒鉛 (%)	KOH 水溶液 (%)	
	種類	(%)			
1	β-NiOOH (略球状)	8.5	8	7	10.0
22	γ-NiOOH (略球状)	8.5	8	7	9.3
23	β-NiOOH (非球状)	8.5	8	7	9.3

【0118】サンプルNo.24～53（黒鉛組成に関する検討）

黒鉛組成を検討するための実施例に関して以下に記述する。前述のサンプルNo.1のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層なし）と、サンプルNo.16のベータ型オ

キシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%、亜鉛組成：0.7質量%）を用いて、表6、表7に示す組成で、サンプルNo.1～13と同様の方法により単3形の円筒形電池を作製し、それらの電池をサンプルNo.24～38、及びサンプルNo.39～53とした。

【0119】

【表6】

サンプル No	組成 (質量%)			β-NiOOH における被膜層の		正極合剤充填量 (g/電池1本)
	β-NiOOH	黒鉛	KOH 水溶液	Co組成 (質量%)	Zn組成 (質量%)	
24	83	10	7	0 (被膜層なし)	0	10
25	84	9				
26	84.5	8.5				
1	85	8				
27	85.5	7.5				
28	86	7				
29	86.5	6.5				
30	87	6				
31	87.5	5.5				
32	88	5				
33	88.5	4.5				
34	89	4				
35	89.5	3.5				
36	90	3				
37	90.5	2.5				
38	91	2				

【0120】

【表7】

サンプル No	組成 (質量%)			β-NiOOH における被膜層の		正極合剤充填量 (g/電池1本)
	β-NiOOH	黒鉛	KOH 水溶液	Co組成 (質量%)	Zn組成 (質量%)	
39	83	10	7	3	0.7	10
40	84	9				
41	84.5	8.5				
16	85	8				
42	85.5	7.5				
43	86	7				
44	86.5	6.5				
45	87	6				
46	87.5	5.5				
47	88	5				
48	88.5	4.5				
49	89	4				
50	89.5	3.5				
51	90	3				
52	90.5	2.5				
53	91	2				

【0121】 サンプルNo54～66（二酸化マンガン組成に関する検討）

二酸化マンガン組成の検討をするための実施例に関して以下に記述する。サンプルNo47のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%、亜鉛組成：0.7質量%）と黒鉛組成（5質量%）、及び

二酸化マンガンを用いて、表8に示す組成で、サンプルNo1～13と同様の方法により単3形の円筒形電池を作製し、それらの電池をサンプルNo54～66とした。ちなみに、各サンプルにおいて、電池1本当たりの正極合剤の充填量が異なるのは、二酸化マンガンの組成によって、正極合剤としての密度が大きく異なるためで

あり、正極合剤を同条件で加圧成形した結果である。

*【表 8】

【0122】

*

サンプル No	組成 (質量%)				β-NiOOH に おける被膜層の		正極合剤 充填量 (g/電池 1本)	
	β-NiOOH	MnO ₂	比	黒鉛	KOH 水溶液	Co組成 (質量%)		Zn組成 (質量%)
47	88	0	0	5	7	3	0.7	10.00
54	79.2	8.8	10					10.05
55	70.4	17.6	20					10.10
56	61.6	26.4	30					10.15
57	52.8	35.2	40					10.20
58	48.4	39.6	45					10.23
59	44	44	50					10.25
60	39.6	48.4	55					10.28
61	35.2	52.8	60					10.30
62	30.8	57.2	65					10.33
63	26.4	61.6	70					10.35
64	22	66	75					10.38
65	17.6	70.4	80					10.40
66	8.8	79.2	90					10.45

【0123】以上のようにして作製したサンプルN o 1～66の電池について、保存前、及び60℃で20日間保存した後の、1500mW定電力で1.0V終止の条件で放電したときの放電容量、ならびに、放電後の電池内ガス発生量の測定を行った。その結果を表9～14に示す。また、これらの結果を図示したのが図4～8である。

【0124】つぎに、表9～14、および図4～8を参照しながら、評価結果について説明する。

【0125】被膜層中のコバルト量について
表9および図4の結果より、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面に、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層を形成させた場合、その被膜層中のコバルト組成が、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの全質量に対し、1～5質量%のときに、被膜層を形成させていないもの（サンプルN o 1）と比較して、保存前、保存後共に放電容量が向上しているのが分かる。これは、被膜層を形成するガンマ型オキシ水酸化コバルトが導電性に優れているためであり、この被膜層形成によって、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルの利用率が向上したためであると考えられる。ちなみにこの効果は、被膜層中のコバルト組成が、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの全質量に対し、2～4質量%のときにより大きくなる。

【0126】

【表 9】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
1	1275	1.2	670	1.65
2	1275	1.2	670	1.6
3	1350	1.2	690	1.55
4	1370	1.25	700	1.6
5	1500	1.25	800	1.6
6	1520	1.25	900	1.6
7	1550	1.2	950	1.65
8	1550	1.2	930	1.6
9	1525	1.25	910	1.65
10	1380	1.2	750	1.65
11	1350	1.3	700	1.65
12	1250	1.25	650	1.6
13	1175	1.2	600	1.65

【0127】被膜層中の亜鉛量について

表10および図5の結果より、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面に、ガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む被膜層を形成させ、かつその被膜層中に亜鉛を固溶させる場合、その被膜層中の亜鉛組成が、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの全質量に対し、0.5～1質量%のときに、被膜層中に亜鉛を固溶させていないもの（サンプルN o 7）と比較して、保存前、保存後共に放電容量が向上していることがわかる。

【0128】更に、表10および図6の結果より、亜鉛

組成が1質量%よりも大きくなると、放電容量が減少してゆくとともに、放電に伴う電池内ガス発生量が増加する傾向にあることが分かる。このガス発生量の増加は、保存後において特に顕著であった。ガス発生量が顕著に増加しても、この範囲では漏液の発生もなく実用上の問題はないが、ガス発生量をなるべく小さくすることが望ましいことから、亜鉛組成は1質量%以下が好ましい。なお、ガスの内容は酸素と水素が主成分である。

【0129】ちなみに、被膜層中の亜鉛組成の検討に関しては、サンプルNo.7のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%）に亜鉛を固溶させたものによって行ったが、サンプルNo.3～11のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：1～5質量%）をベースとした場合にも同様の結果が得られた。このことから、被膜層中の亜鉛組成は、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルの全質量に対し、0.5～1質量%とするのが好ましい。

【0130】

【表10】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
7	1550	1.2	930	1.65
14	1555	1.25	950	1.65
15	1650	1.25	1050	1.75
16	1660	1.2	1075	1.7
17	1660	1.2	1080	1.75
18	1660	1.25	1075	1.75
19	1550	1.5	950	3.5
20	1450	2	900	4
21	1410	2.7	850	6

【0131】正極活物質の形状について

表11の結果より、正極活物質に略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用したもの（サンプルNo.1）が、略球状のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（サンプルNo.22）ならびに非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル（サンプルNo.23）をそれぞれ使用したものと比較して、保存前、保存後共に放電容量が大きいことが分かる。これは、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルが略球状のガンマ型オキシ水酸化ニッケル、非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルと比較して最も高密度であり、その結果、電池1本当たりの正極合剤の重量、すなわち正極容量が最も大きかったためであると考えられる。このことから、正極活物質として使用するオキシ水酸化ニッケルは、高密度水酸化ニッケルを化学酸化して得られた略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルとすることが好ましい。

【0132】

【表11】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
1	1275	1.2	670	1.65
22	880	1.3	655	1.7
23	890	1.25	650	1.7

10 【0133】黒鉛組成について

表12、13、および図7の結果において、まず、保存前の保存容量のデータについてみる。正極中の黒鉛組成は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面に被膜層を形成させていない場合（サンプルNo.1、24～38）、正極の全質量に対し4～8質量%とすることにより1250～1325mWhと高い放電容量が得られる。これに対して、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトおよび亜鉛を含む導電性の被膜層を形成させた場合（サンプルNo.16、39～53）には、正極の全質量に対し黒鉛組成が3～9質量%では、放電容量が1400～1770mWhと、被膜層を形成させていない場合よりもいずれも高い値を示している。このことから、正極中の黒鉛組成は、正極の全質量に対し3～9質量%であることが好ましい。

20

30

40

50

【0134】つぎに、保存後の保存容量のデータについてみる。正極中の黒鉛組成は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面に被膜層を形成させていない場合（サンプルNo.1、24～38）、正極の全質量に対し5～8質量%とすることにより600～670mWhと高い放電容量が得られる。これに対して、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面にガンマ型オキシ水酸化コバルトを含む導電性被膜層を形成させた場合（サンプルNo.16、39～53）には、正極の全質量に対し黒鉛組成が3.5～9質量%では、放電容量が850～1100mWhと、被膜層を形成させていない場合よりもいずれも高い値を示している。これらの検討結果と、上述の保存前の検討結果を考え合わせ、両者の共通領域をとることがさらに好ましい。したがって、正極中の黒鉛組成は、正極の全質量に対し3.5～9質量%であることがさらに好ましい。

【0135】本電池においては、黒鉛は正極に導電性を付与するための物質であり、これ自身は放電容量をもたない。結果から明らかなように、被膜層の有無によらず、黒鉛組成が8質量%を超えると放電容量が急激に減少してしまっているのが分かるが、これは、正極としての導電性は十分であるものの、黒鉛組成を大きくしたことで正極としての充填容量が小さくなったためによるものである。また、前述したように、黒鉛自身は放電容量をもたないので、正極中の黒鉛は、十分な導電性が得られる量が最低限存在すればよく、黒鉛組成が小さければ

小さい程、その分、正極の充填容量を大きくすることができる。このことは、正極の導電性の影響が比較的小さな軽負荷での放電容量が大きくなることを意味している。これらを鑑みると、正極中の黒鉛組成は、正極の全質量に対し3.5～8質量%であることがまたさらに好ましい。

【0136】ちなみに、黒鉛組成の検討に関しては、サンプルNo16のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%、亜鉛組成：0.7質量%）によって行ったが、サンプルNo3～11のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のCo組成：1～5質量%）、並びに、これらの被膜層に亜鉛を固溶させた場合（固溶量：0.5～1質量%）についても同様の結果が得られた。

【0137】

【表12】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
24	1000	1	500	1.6
25	1125	1	540	1.6
26	1150	1.15	590	1.65
1	1275	1.2	670	1.65
27	1270	1.25	665	1.6
28	1300	1.2	650	1.65
29	1310	1.2	630	1.65
30	1325	1.2	625	1.6
31	1310	1.5	600	1.55
32	1300	1.15	600	1.55
33	1275	1.1	300	1.4
34	1250	1.05	150	1.3
35	1050	1.05	50	1.35
36	875	1	0	1.3
37	650	1	0	1.25
38	500	1	0	1.25

【0138】

【表13】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
39	1250	1.05	700	1.65
40	1475	1.1	850	1.65
41	1550	1.15	970	1.75
16	1660	1.2	1075	1.7
42	1660	1.2	1075	1.75
43	1665	1.2	1080	1.7
44	1665	1.2	1080	1.7
45	1750	1.2	1085	1.75
46	1765	1.25	1090	1.75
47	1770	1.2	1100	1.75
48	1750	1.2	1050	1.75
49	1720	1.15	980	1.75
50	1680	1.1	850	1.65
51	1400	1.15	630	1.6
52	1100	1.1	300	1.5
53	800	1.1	150	1.3

【0139】二酸化マンガ組成について

表14および図8の結果より、保存前は正極活物質の全質量（ベータ型オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの総和）に対し、二酸化マンガが70質量%以下、保存後は50質量%以下の場合に、それぞれ高い放電容量を保持し、これらの値よりも二酸化マンガンの組成が大きいと、急激に放電容量が小さくなってしまふのが分かる。

【0140】このことから、正極中に混合する二酸化マンガンの量は、正極活物質の全質量に対し、70質量%以下であることが好ましい。さらに、保存後の放電容量も考えれば、50質量%以下とすることがさらに好ましい。ちなみに、二酸化マンガンの検討に関しては、サンプルNo47のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：3質量%、亜鉛組成：0.7質量%）と黒鉛組成（5質量%）によって行ったが、サンプルNo3～11のベータ型オキシ水酸化ニッケル（被膜層中のコバルト組成：1～5質量%）、並びに、これらの被膜層に亜鉛を固溶させたもの（固溶量：0.5～1質量%）、更には正極中の黒鉛組成を3～9質量%とした場合についても同様の結果が得られた。

【0141】

【表14】

サンプル No	保存前		保存後	
	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)	放電容量 (mWh)	ガス発生量 (ml)
47	1770	1.2	1100	1.75
54	1765	1.2	1095	1.7
55	1755	1.2	1090	1.65
56	1740	1.2	1080	1.65
57	1720	1.15	1065	1.6
58	1710	1.15	1050	1.55
59	1695	1.15	1030	1.5
60	1675	1.1	850	1.4
61	1650	1.1	750	1.4
62	1630	1.1	640	1.35
63	1610	1.05	550	1.35
64	1450	1.05	480	1.35
65	1075	1.05	420	1.3
66	500	1.05	400	1.3

【0142】以上のことから、本実施例によれば、被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれているので、またさらに亜鉛が被膜層に含まれているので、より高容量、かつ、より保存特性に優れた電池およびこの電池に用いる電池用正極を提供することができる。

【0143】次に、本発明にかかる第2の実施例について具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。最初に、本実施例で用いた電池サンプルの作製について説明する。

【0144】従来例被膜層が形成されていないベータ型オキシ水酸化ニッケル：黒鉛粉末：KOH電解液を10：1：1の割合で混合し、これを電池缶内で10gの外径13.3mm、内径9.0mm、高さ40mmの中空円筒状に成形した。ここにセパレータを挿入し、1.5gの電解液を注液後、亜鉛粉末、ゲル化剤、電解液の65：1：34の混合物に添加剤を微量加えて作成した負極ミックスを5g充填し、封口部材と電池缶を嵌合して単3形ニッケル亜鉛二次電池を試作した。

【0145】実施例1～7
オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 7, 10質量%被覆した正極活物質を用いて従来例と同様にして電池を試作した。

【0146】実施例8～14
オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、0.05質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.

0.5, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0147】実施例15～21

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、0.1質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

10 【0148】実施例22～28

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、0.5質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0149】実施例29～35

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、1質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

20

【0150】実施例36～42

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、5質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0151】実施例43～49

30

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、7質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0152】実施例50～56

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、10質量%被覆した正極活物質と水酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

40

【0153】実施例57～63

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、5質量%被覆した正極活物質と金属コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0154】実施例64～70

オキシ水酸化コバルトを、被膜層中のコバルトの含有量で、5質量%被覆した正極活物質と一酸化コバルトを、コバルト系添加剤中のコバルトの含有量で、0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 15質量%添加した正

50

極を用いて従来例と同様にして電池を試作をした。

【0155】つぎに、上述のように作製した従来例および各実施例の電池についての評価を行った。最初に、電池の評価方法について説明する。ここでは、充放電試験を行うことによって充放電サイクルによる容量維持率およびサイクル末期の放電容量を調べた。

【0156】充放電試験は各実施例につき10個の電池を電流100mAで電圧が1Vになるまで放電した後、電圧が1.9Vに達するまでの充電を行う過程を1サイクルとし、100サイクル後の容量維持率を比較した。容量維持率は初回の放電容量に対する割合(%)であって次式で表される。

容量維持率(%) = (100サイクル目の放電容量 / 初回の放電容量) × 100

また、100サイクル目の放電容量は、実施例5の100サイクル目の放電容量を100とし、この値に対する相対値として表した。

【0157】つぎに、従来例および各実施例の評価結果について説明する。最初に、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層中のコバルト組成の影響について検討する。被膜層中のコバルト組成の変化により、容量維持率および100サイクル目の放電容量がどのように変化するかを測定した結果は表15に示すとおりであり、このデータを図示したものが図9である。

【0158】容量維持率をみると、従来例すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0質量%の場合は容量維持率が50%であるのに対して、実施例1～7すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%の場合は55～75%と高い値を示している。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～10質量%の場合は65～75%とさらに高い値を示している。これらの結果から、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%にあることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～10質量%にあることがさらに好ましい。

【0159】また、100サイクル目の放電容量をみると、被膜層中のコバルトの含有量が0質量%の場合は69であるのに対して、実施例1～7すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%の場合は74

～100と高い値を示している。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～7質量%の場合は90～100とさらに高い値を示している。これらの結果から、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%にあることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～7質量%にあることがさらに好ましい。

【0160】以上、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層中のコバルト組成の影響についての検討結果をまとめる。上述の検討結果から好ましい範囲のうち共通する範囲を見ると、被膜層中のコバルトの含有量は0.05～10質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量は0.1～7質量%であることがさらに好ましい。

【0161】

【表15】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
従来例	0	50	69
実施例1	0.05	55	74
実施例2	0.1	65	90
実施例3	0.5	70	96
実施例4	1	72	99
実施例5	5	75	100
実施例6	7	74	93
実施例7	10	68	80

【0162】つぎに、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層のコバルト組成および添加剤のコバルト組成の影響について検討する。被膜層中のコバルト組成および添加剤のコバルト組成の変化により、容量維持率および100サイクル目の放電容量がどのように変化するかを測定した結果は表15～22に示すとおりである。表15～22の結果を容量維持率についてまとめたのが表23であり、表23の内容を図示したものが図10である。また、表15～22の結果を100サイクル目の放電容量についてまとめたのが表24であり、表24の内容を図示したものが図11である。

【0163】

【表16】

37

38

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例 8	0.05	0.05	55	75
実施例 9	0.05	0.1	60	83
実施例 10	0.05	0.5	62	84
実施例 11	0.05	1	64	87
実施例 12	0.05	5	66	86
実施例 13	0.05	10	64	80
実施例 14	0.05	15	63	73

【0164】

【表 17】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例 15	0.1	0.05	65	90
実施例 16	0.1	0.1	71	98
実施例 17	0.1	0.5	73	100
実施例 18	0.1	1	75	103
実施例 19	0.1	5	78	102
実施例 20	0.1	10	76	95
実施例 21	0.1	15	74	87

【0165】

【表 18】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例 22	0.5	0.05	70	96
実施例 23	0.5	0.1	76	105
実施例 24	0.5	0.5	78	108
実施例 25	0.5	1	81	111
実施例 26	0.5	5	84	110
実施例 27	0.5	10	82	102
実施例 28	0.5	15	80	94

【0166】

【表 19】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例 29	1	0.05	73	100
実施例 30	1	0.1	80	109
実施例 31	1	0.5	82	112
実施例 32	1	1	85	115
実施例 33	1	5	87	114
実施例 34	1	10	85	105
実施例 35	1	15	84	97

【0167】

【表 20】

39

40

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例36	5	0.05	76	100
実施例37	5	0.1	83	109
実施例38	5	0.5	85	112
実施例39	5	1	88	115
実施例40	5	5	91	114
実施例41	5	10	89	105
実施例42	5	15	87	96

【0168】

【表21】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例43	7	0.05	74	92
実施例44	7	0.1	81	101
実施例45	7	0.5	83	103
実施例46	7	1	86	107
実施例47	7	5	89	105
実施例48	7	10	87	97
実施例49	7	15	85	88

【0169】

【表22】

	被膜層の コバルト組成 (質量%)	添加剤の コバルト組成 (質量%)	容量維持率 (%)	100 サイクル 目の放電容量
実施例50	10	0.05	68	80
実施例51	10	0.1	74	88
実施例52	10	0.5	76	90
実施例53	10	1	79	93
実施例54	10	5	81	91
実施例55	10	10	80	84
実施例56	10	15	78	76

【0170】

【表23】

容量維持率 (%)

Co組成 (質量%)	0.05	0.1	0.5	1	5	7	10	被膜層
0	55	65	70	72	75	74	68	
0.05	55	65	70	73	76	74	68	
0.1	60	71	76	80	83	81	74	
0.5	62	73	78	82	85	83	76	
1	64	75	81	85	88	86	79	
5	66	78	84	87	91	89	81	
10	64	76	82	85	88	87	80	
15	63	74	80	84	87	85	78	
添加剤								

【0171】 容量維持率について表23および図10を 50 みると、従来例(表15参照)すなわち被膜層中のコバ

ルトの含有量が0質量%の場合は容量維持率が50%であるのに対して、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%の場合、容量維持率は55～91%と高い値を示している。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0.1～15質量%の場合、容量維持率は71～91%とさらに高い値を示している。これらの*

100 サイクル目の放電容量

Co組成 (質量%)	0.05	0.1	0.5	1	5	7	10	被膜層
0	74	90	96	99	100	93	80	
0.05	75	90	96	100	100	92	80	
0.1	83	98	105	109	109	101	88	
0.5	84	100	108	112	112	103	90	
1	87	103	111	115	115	107	93	
5	86	102	110	114	114	105	91	
10	80	95	102	105	105	97	84	
15	73	87	94	97	96	88	76	
添加剤								

【0173】100サイクル目の放電容量について表24および図11をみると、従来例（表15参照）すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0質量%の場合は容量維持率が69であるのに対して、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%の場合、100サイクル目の放電容量は73～115と高い値を示している。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～7質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0.1

【0174】以上、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層中のコバルト組成および添加剤中のコバルト組成の影響についての検討結果をまとめる。上述の検討結果から好ましい範囲のうち共通する範囲を見ると、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～7質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0.1～10質量%であることがさらに好ましい。

【0175】つぎに、添加剤として金属コバルトまたは一酸化コバルトを採用した場合の、容量維持率に対す

*結果から、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0.1～15質量%であることがさらに好ましい。

【0172】

【表24】

る、添加剤のコバルト組成の影響について検討する。添加剤として金属コバルトを採用した場合の、添加剤のコバルト組成の変化により、容量維持率がどのように変化するかを測定した結果は表25に示すとおりである。また、添加剤として一酸化コバルトを採用した場合の、添加剤のコバルト組成の変化により、容量維持率がどのように変化するかを測定した結果は表26に示すとおりである。また、表25および26のデータ、並びに表23のデータのうち被膜層中のコバルト組成が5質量%のデータを図示したものが図12である。

【0176】添加剤として金属コバルトを採用した場合についてみる。表25のデータおよび表23のデータのうち、被膜層のコバルト組成5質量%でかつ添加剤のコバルト組成0質量%のデータ、並びに、図12をみると、従来例（表15参照）すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0質量%の場合は容量維持率が50%であるのに対して、添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%の場合、容量維持率は75～88%と高い値を示している。また、添加剤中のコバルトの含有量が0.1～15質量%の場合、容量維持率は82～88%とさらに高い値を示している。これらの結果から、添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%であることが好ましい。また、添加剤中のコバルトの含有量が0.1～15質量%であることがさらに好ましい。

【0177】

【表25】

43

	添加剤の コバルト組成 (質量%) (金属コバルト)	容量維持率 (%)
実施例57	0.05	76
実施例58	0.1	82
実施例59	0.5	85
実施例60	1	87
実施例61	5	88
実施例62	10	86
実施例63	15	82

【0178】添加剤として一酸化コバルトを採用した場合についてみる。表26のデータおよび表23のデータのうち、被膜層のコバルト組成が5質量%でかつ添加剤のコバルト組成が0質量%のデータ、並びに、図12をみると、従来例（表15参照）すなわち被膜層中のコバルトの含有量が0質量%の場合は容量維持率が50%であるのに対して、添加剤中のコバルトの含有量が0～20質量%の場合、容量維持率は75～90%と高い値を示している。また、添加剤中のコバルトの含有量が0.1～20質量%の場合、容量維持率は83～90%とさらに高い値を示している。これらの結果から、添加剤中のコバルトの含有量が0～20質量%であることが好ましい。また、添加剤中のコバルトの含有量が0.1～20質量%であることがさらに好ましい。

【0179】以上、添加剤として金属コバルトまたは一酸化コバルトを採用した場合の、容量維持率に対する添加剤中のコバルト組成の影響についての検討結果、ならびに、添加剤として水酸化コバルトを採用した場合の、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する添加剤中のコバルト組成の影響についての検討結果（表23および24の、被膜層のコバルト組成5質量%の検討結果）をまとめる。上述の検討結果から好ましい範囲のうち共通する範囲を見ると、添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%であることが好ましい。また、添加剤中のコバルトの含有量が0.1～10質量%であることがさらに好ましい。

【0180】

【表26】

44

	添加剤の コバルト組成 (質量%) (一酸化コバルト)	容量維持率 (%)
実施例64	0.05	76
実施例65	0.1	83
実施例66	0.5	86
実施例67	1	89
実施例68	5	90
実施例69	10	89
実施例70	20	86

【0181】以上、本実施例における検討結果を総合的にまとめる。すなわち、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層中のコバルト組成の影響についての検討結果、容量維持率および100サイクル目の放電容量に対する、被膜層中のコバルト組成および添加剤中のコバルト組成の影響についての検討結果、ならびに、添加剤として金属コバルトまたは一酸化コバルトを採用した場合の、容量維持率に対する添加剤中のコバルト組成の影響についての検討結果を総合的にまとめる。

【0182】上述の検討結果から好ましい範囲のうち共通する範囲を見ると、被膜層中のコバルトの含有量は0.05～10質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量は0.1～7質量%であることがさらに好ましい。

【0183】また、被膜層中のコバルトの含有量が0.05～10質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0～15質量%であることが好ましい。また、被膜層中のコバルトの含有量が0.1～7質量%であり、かつ添加剤中のコバルトの含有量が0.1～10質量%であることがさらに好ましい。

【0184】以上のことから、本実施例によれば、正極活物質は被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれているので、またさらに正極がコバルト系添加剤を含むので、充放電サイクルにおける容量劣化を改善でき、多数回の充放電サイクルの後でも高容量を保つことができる。

【0185】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化コバルトが上記被膜層に含まれているので、またさらに亜鉛が被膜層に含まれているので、より高容量、かつ、より保存特性に優れた電池およびこの電池に用いる電池用正極を提供することができる。

【0186】正極活物質は被膜層が形成されたベータ型オキシ水酸化ニッケルであって、ガンマ型オキシ水酸化

コバルトが上記被膜層に含まれているので、またさらに正極がコバルト系添加剤を含むので、充放電サイクルにおける容量劣化を改善でき、多数回の充放電サイクルの後でも高容量を保つことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 第 1 の実施の形態にかかる電池の一構成例を示す断面図である。

【図 2】 被膜層がない略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル (A) と、被膜層がない非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル (B) を示す図である。

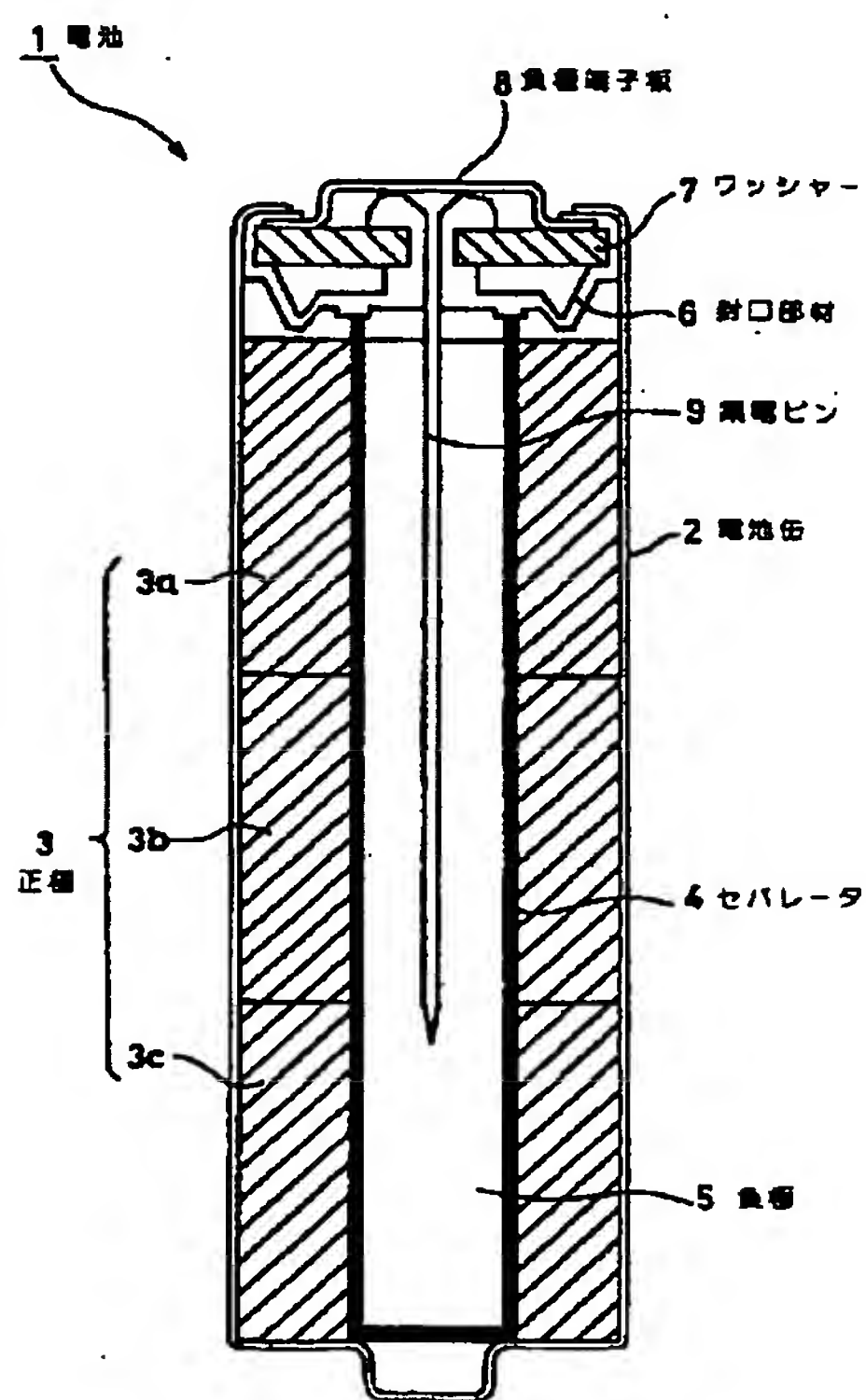
【図 3】 第 2 の実施の形態にかかる電池の一構成例を示す断面図である。

【図 4】 コバルト組成と放電容量の関係を示す図である。

【図 5】 亜鉛組成と放電容量の関係を示す図である。

【図 6】 亜鉛組成とガス発生量の関係を示す図である。

【図 1】



【図 7】 黒鉛組成と放電容量の関係を示す図である。

【図 8】 二酸化マンガン組成と放電容量の関係を示す図である。

【図 9】 被膜層のコバルト組成と、容量維持率または 100 サイクル目の放電容量の関係を示す図である。

【図 10】 被膜層および添加剤のコバルト組成と容量維持率の関係を示す図である。

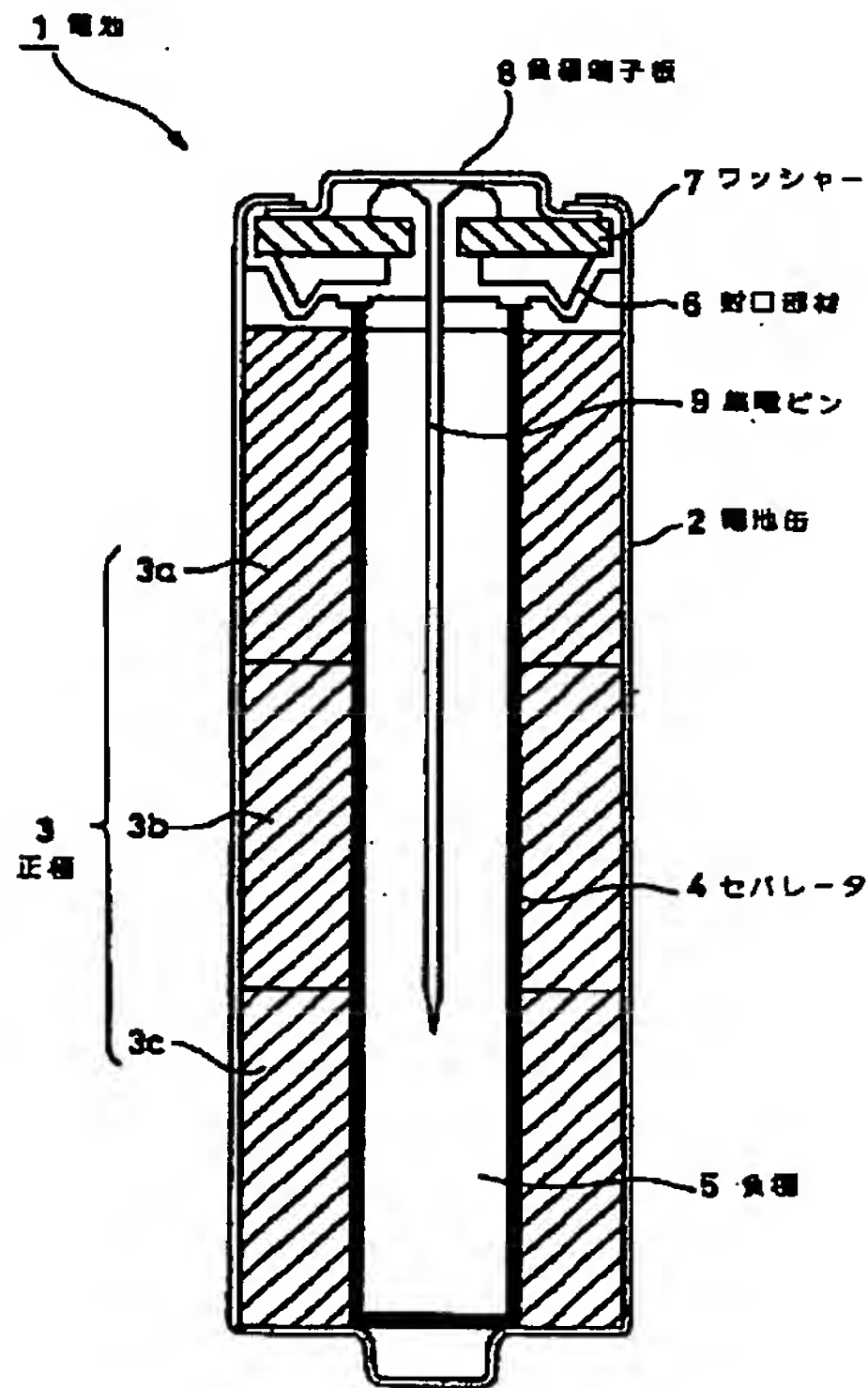
【図 11】 被膜層および添加剤のコバルト組成と 100 サイクル目の放電容量の関係を示す図である。

10 【図 12】 添加剤のコバルト組成と容量維持率の関係を示す図である。

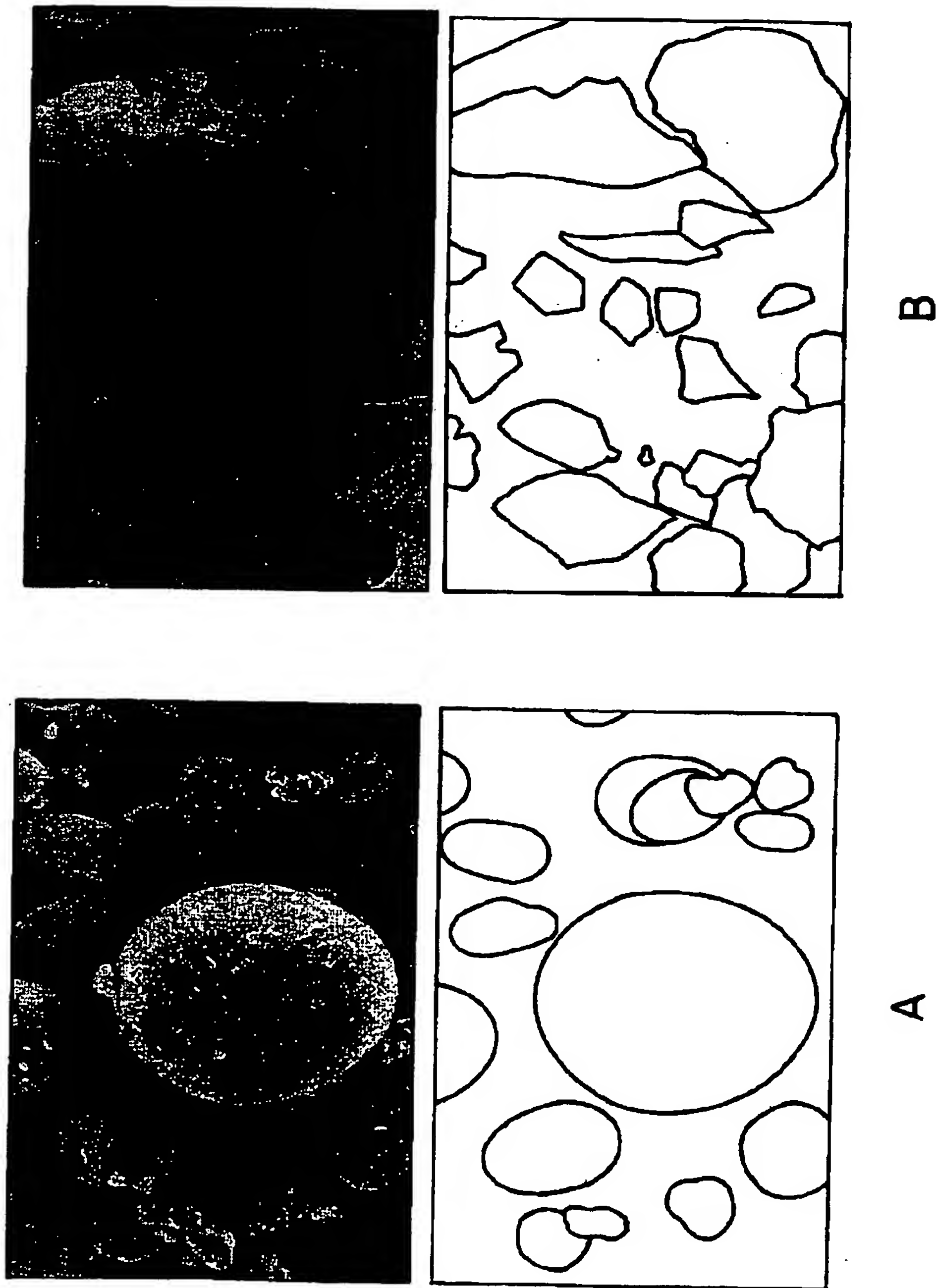
【符号の説明】

1 ……電池、2 ……電池缶、3 ……正極、4 ……セパレータ、5 ……負極、6 ……封口部材、7 ……ワッシャー、8 ……負極端子板、9 ……集電ピン

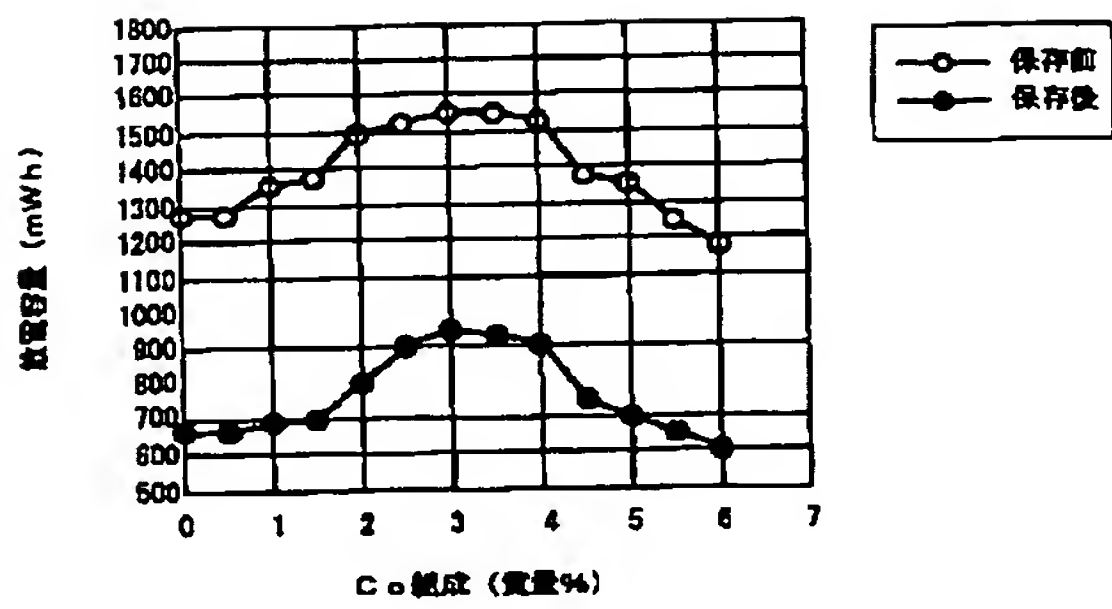
【図 3】



【図 2】

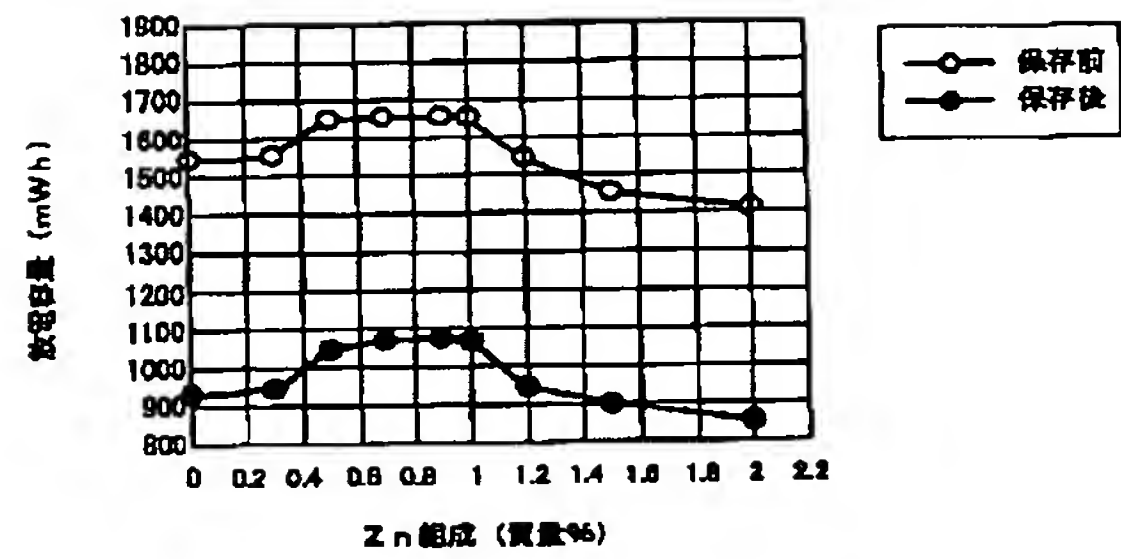


【図4】



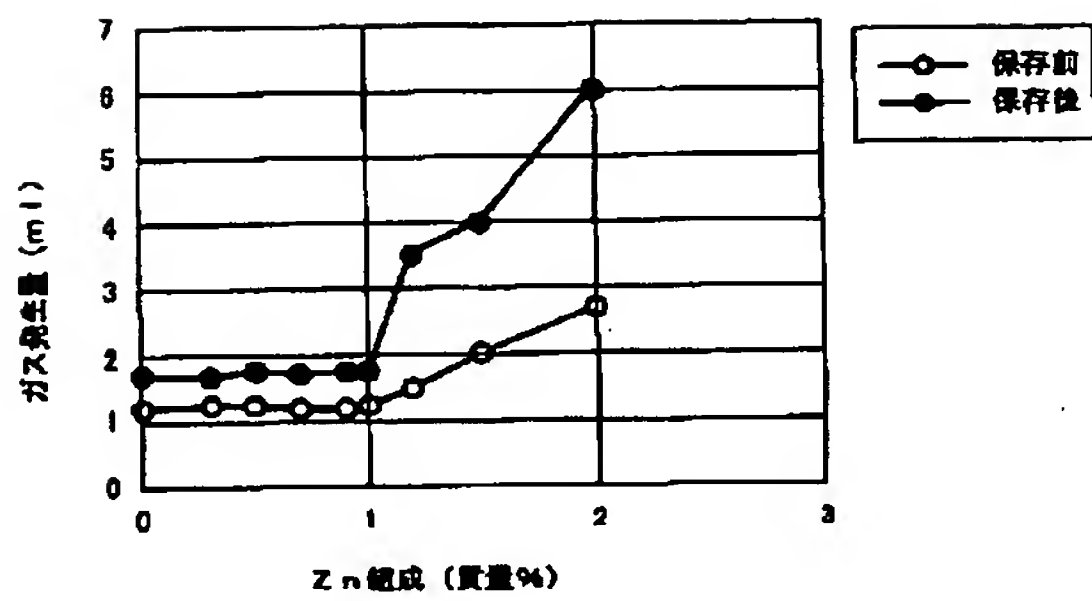
Co組成と放電容量の関係

【図5】



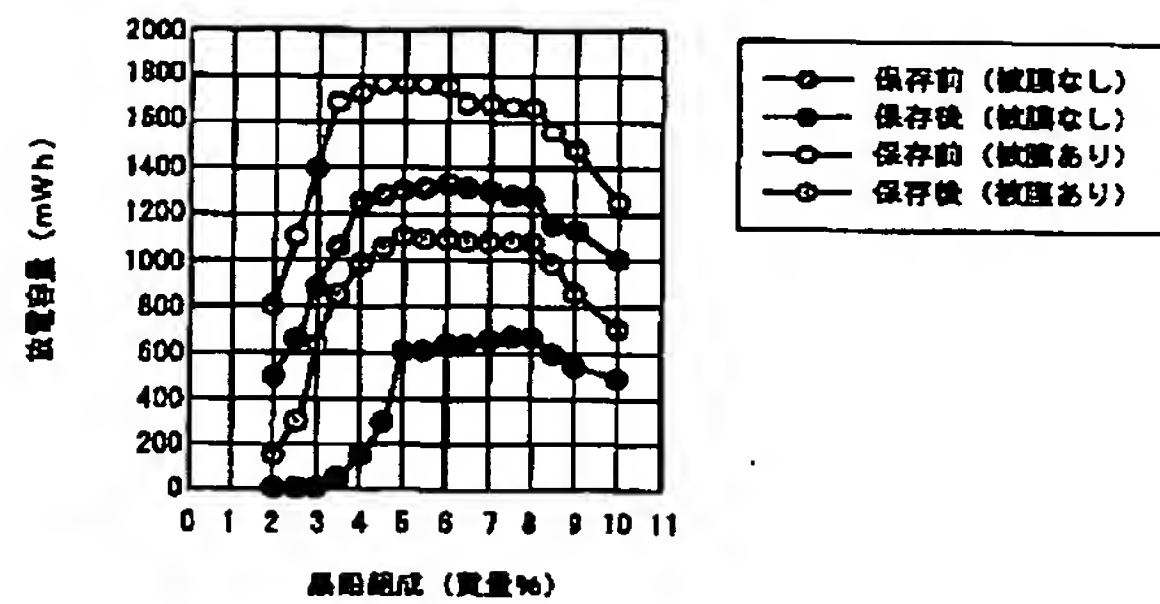
Zn組成と放電容量の関係

【図6】



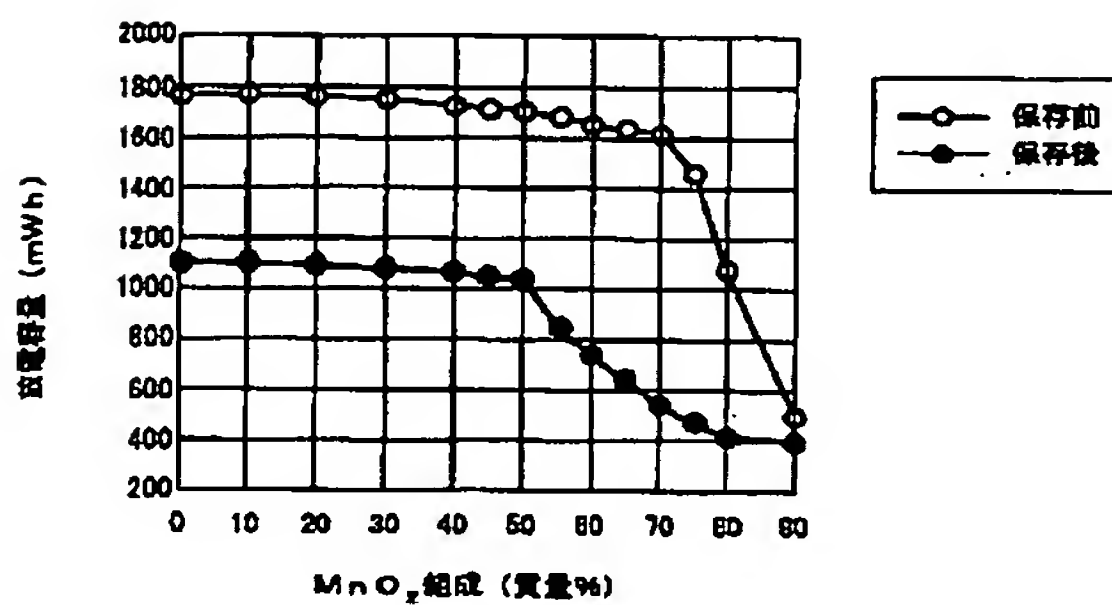
Zn組成とガス発生量の関係

【図7】

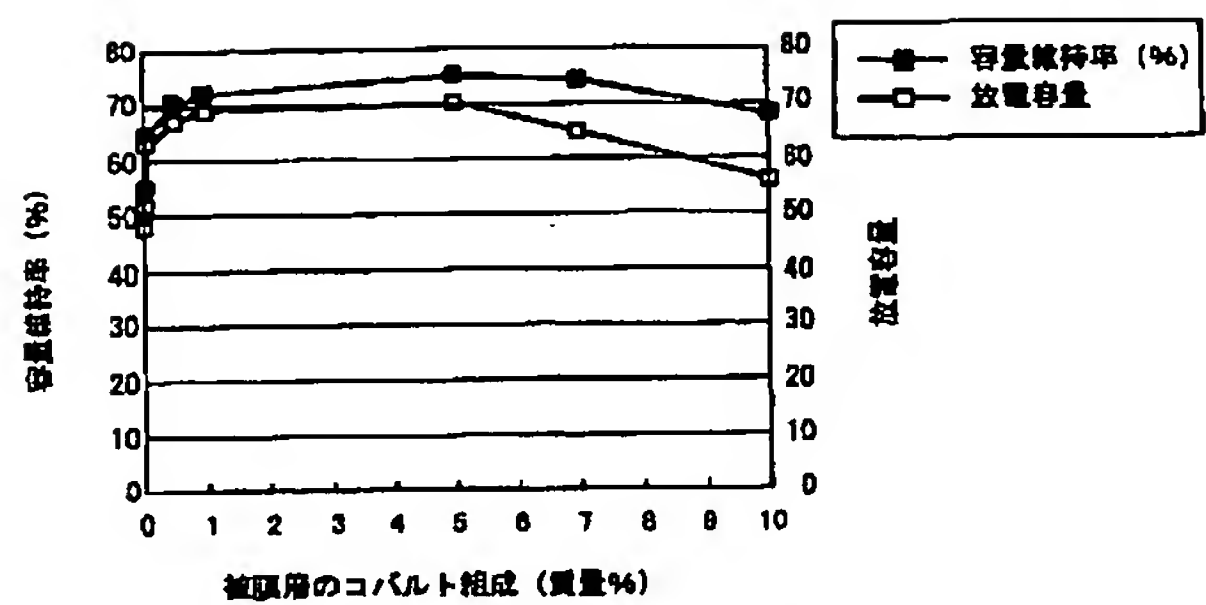


黒鉛組成と放電容量の関係

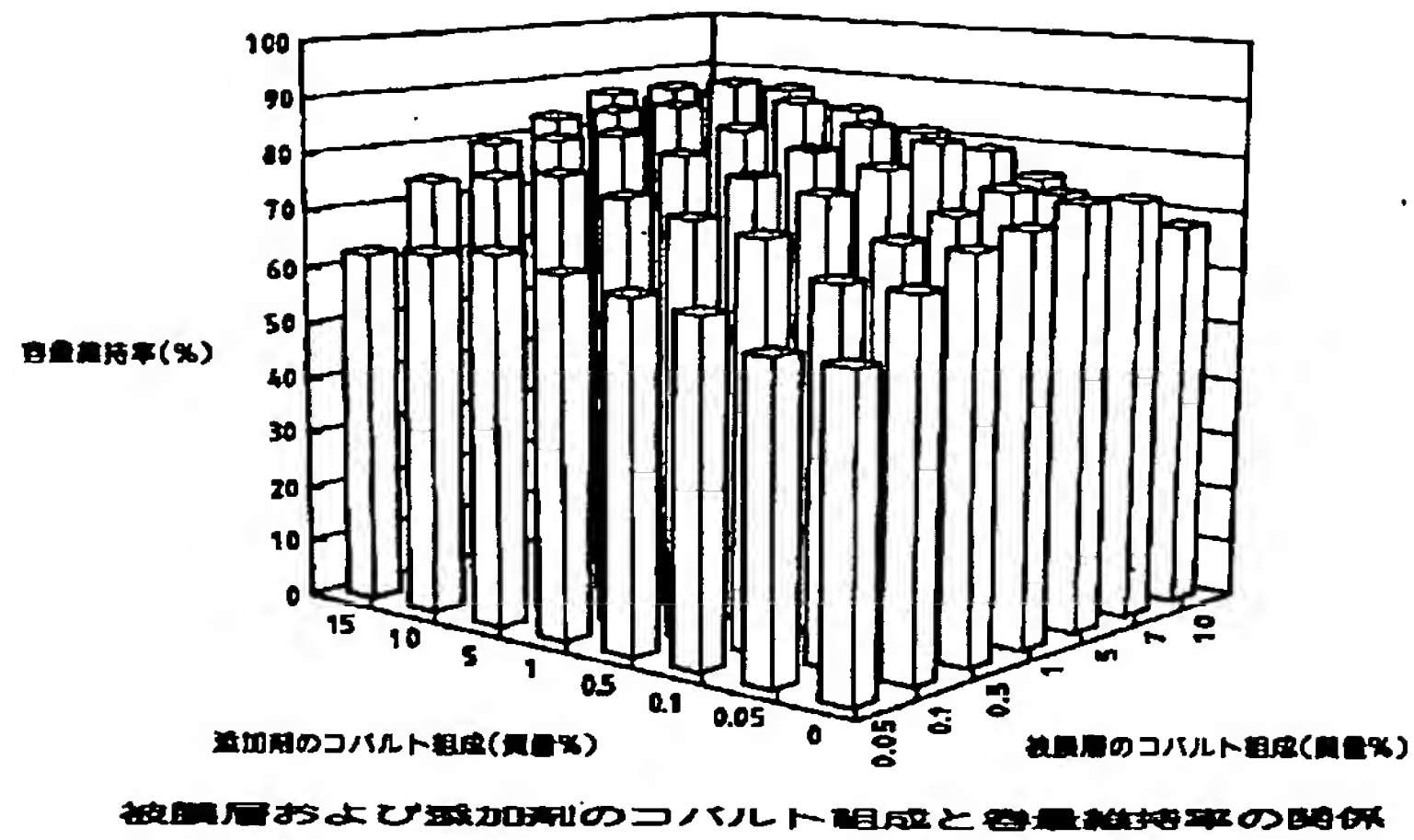
【図8】

MnO₂組成と放電容量の関係

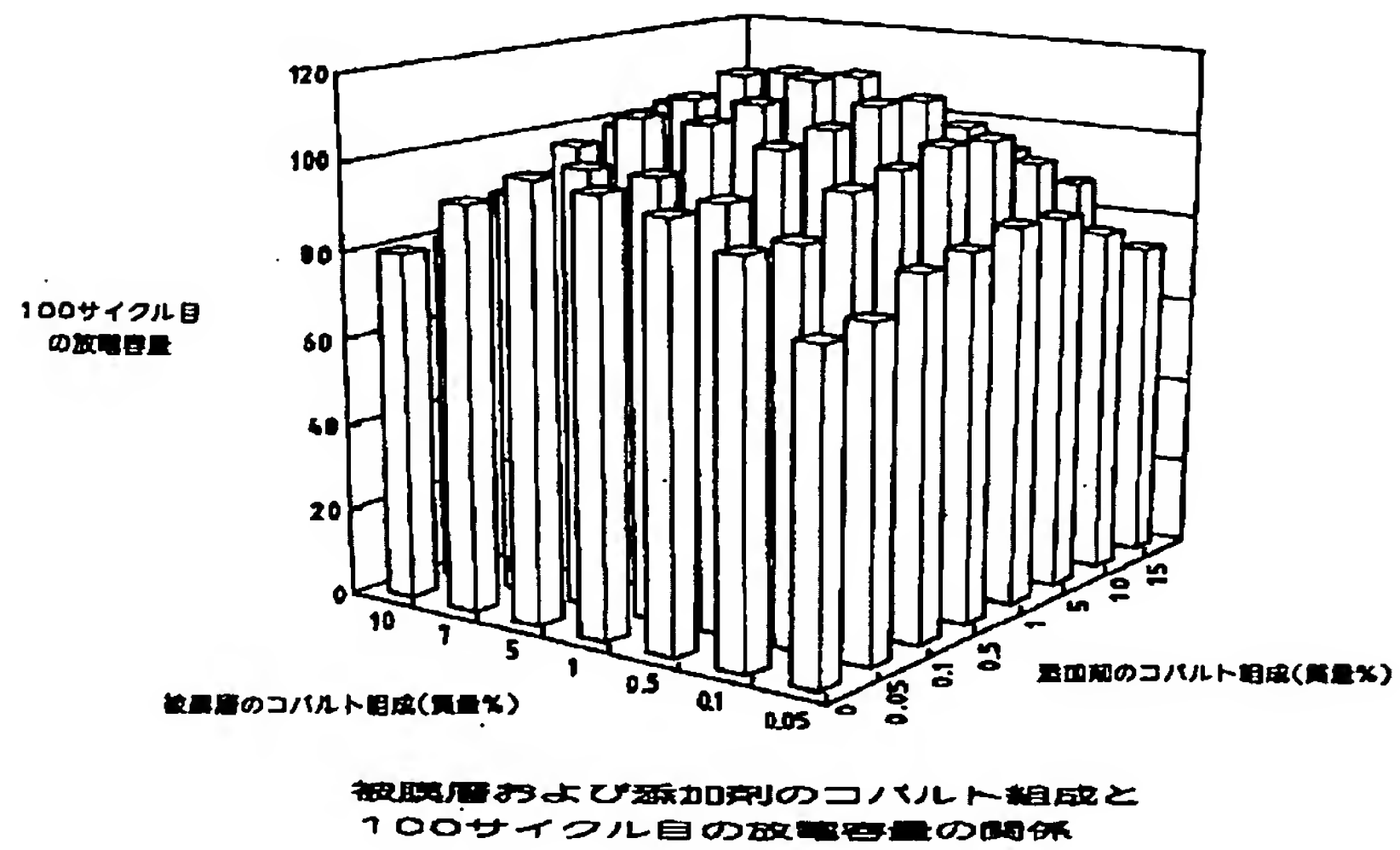
【図9】

被膜層のコバルト組成と容量維持率
または100サイクル目の放電容量の関係

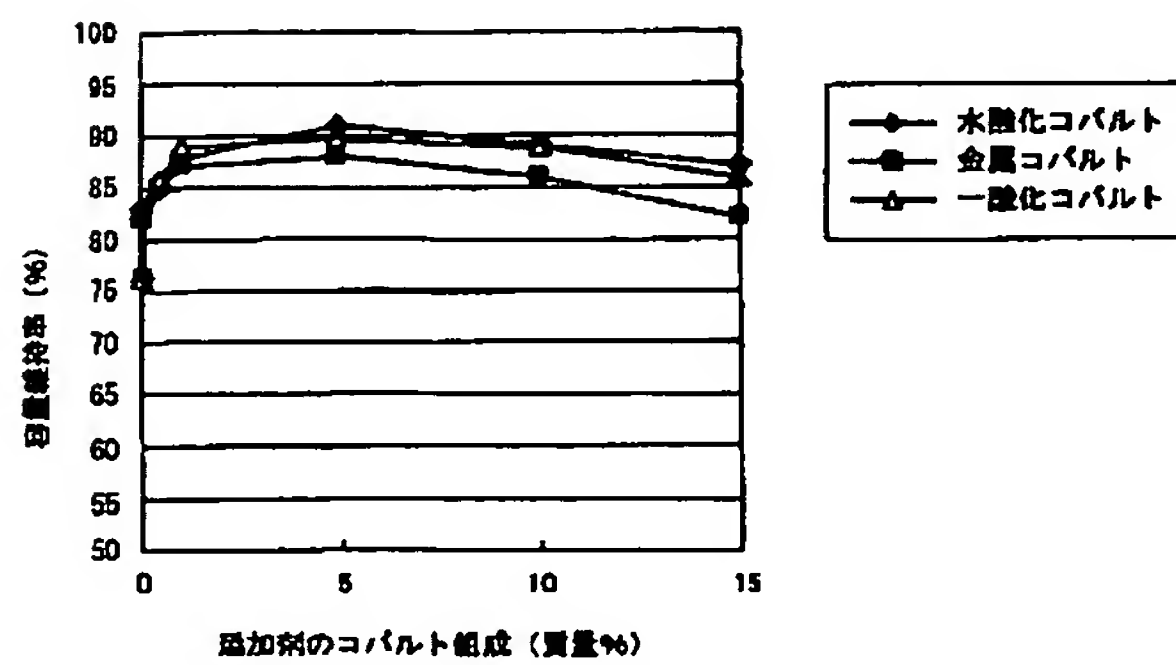
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト (参考)
H O 1 M 10/30		H O 1 M 10/30	Z
(72) 発明者 森川 慎一郎		F タ-ム (参考)	4G048 AA02 AB02 AB04 AC06 AD04
東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号	ソニ		AD06 AE05
一株式会社内			5H028 AA05 BB04 CC17 EE00 EE01
(72) 発明者 小林 宣之			EE05 EE10 FF02 FF04 FF05
福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地	ソニ		HH01
一福島株式会社内			5H050 AA07 AA08 AA09 BA11 CA03
(72) 発明者 高橋 昭夫			CA04 CA29 CB13 DA02 DA09
福島県安達郡本宮町字樋ノ口 2 番地	ソニ		DA10 EA02 EA09 EA12 FA07
一福島株式会社内			FA17 GA03 GA06 GA22 HA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.